



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**  
**DEPARTAMENTO DE FISICA**  
**INSTITUTO ALVARO ALONSO BARBA**

## **TESIS DOCTORAL**

# **Producción, Procesado y Caracterización de Aleaciones de Ti de Grano Fino**

**Autor: Grégoire SALMI**

**Directores: Miguel-Angel MONGE ALCAZAR**  
**Angel MUÑOZ CASTELLANOS**

**Leganés, July 2010**



*¿Es que no tenéis fe? ¡¡Hay que tener fe!!*

*R. P. P.*





## **Gracias, Merci, Thank you, Danke schön (Dank je wel)**

*Une page se tourne...*

Cuatro años de investigación. Cuatro años de novedades, de ilusiones, de dudas, de volver a empezar, de alegrías. Cuatro años que han dado lugar a esta memoria de tesis doctoral. Unas cuantas páginas de imágenes, gráficos, tablas e ideas. Y, sin embargo, parece que falta entre ellas mucha información, muchos momentos, muchas risas y sonrisas.

Falta el agradecimiento a todas aquellas personas que me ayudaron, cada una a su manera, a que logre llegar hasta aquí. Están, para empezar, mis directores de tesis, Miguel-Angel y Angel, así como Ramiro. Me han ayudado enormemente en todas las etapas de la tesis, sean en sus aspectos técnicos o teóricos, desde los momentos en que el español todavía no saltaba de mis labios, hasta en los días de experimentos, de análisis y de redacción. Cada uno por su personal visión y experiencia me permitieron contrastar en cada momento los resultados obtenidos, y seguir adelante en los momentos de duda. A los tres, muchísimas gracias.

Gracias también a todos los miembros del Departamento de Física. Algunos me han ayudado de manera directa, enseñándome el uso de los equipos; otros me han dado ánimos y muchos buenos consejos; muchos de los mismos han demostrado ser amigos, con quien pude compartir momentos alejados del mundo científico, Isa-s, Chuss, Jacobo, Esteban, Vanessa, Silvia, Felipe, Leticia, Paola y muchos más. En particular, nunca me olvidare de las charlas con Dani Cáceres, entre dos experimentos, en los bajos del departamento. Gracias a todos.

Mi tesis llegó a desarrollarse también en otros centros de investigaciones, en particular en el CENIM en Madrid. Gracias a Gerardo y Pablo por su ayuda a la hora de analizar datos de EBSD y realizar medidas de oxidación.

Ich muss auch an viele Leute aus meiner Zeit in Düsseldorf denken. Dank an Professor Raabe, der mir so leicht in seine Abteilung aufnehmen hat, und viel Raum für meine Experimenten gelassen hat. Obwohl ich nur drei Monaten im Max Planck Institut war, habe ich mich da wie zu Hause gefühlt. Mehr als "nur" Kollegen habe ich auch in David, Tao, Nahid, Clara, Kee, Benedikt... sehr gute Freunden gefunden. Ich freue mich, Euch oft zu sehen!

Más allá del mundo universitario, gané a lo largo de estos cuatro años muchos amigos, en compañía de quienes disfruté de mis tiempos libres. Las salidas a gastar las zapatillas, con los UC3Maratonianos algunos mediodías, los "Charlies" los sábados de invierno, y los Amigos de Polvoranca algunas noches, siempre consiguieron alegrarme hasta los días más difíciles. Los bailes con los Leones me enseñaron otra "física", y los otros gatos, Madrileños, hopspotters o lindypotter(in)s, merecen del todo el apodo de "social" que define su baile. En especial, gracias a Cristina "Grande", con quien compartí ambos mundos del correr y bailar, y más aún. Espero seguir viéndoos a todos en el futuro, sea donde sea, en algún camino o alguna pista de baile.

Pour finir, un grand merci a mes parents. A mi padre que supo aconsejarme y ayudarme a lo largo de estos años, y que sabe muy bien lo que es hacer una tesis doctoral. A mi madre, siempre madre, por saber escucharme cuando más lo necesitaba, y por preocuparse cuando, perdido en mis labores, no daba noticias. A los dos, gracias por ser quienes sois.

## Indice

Abstract	1
Resumen	5
Capítulo 1 - El Titanio: presentación del protagonista	9
1.1 Propiedades fundamentales	9
1.2 Estructura cristalográfica y los tipos de aleaciones	10
1.3 Materiales de base Titanio para aplicaciones específicas	12
1.3.1 Fusión nuclear: el titanio reforzado	12
1.3.2 El titanio como biomaterial	13
1.3.3 El “Gum Metal”	15
1.4 Objetivos	16
Capítulo 2 - Preparación del material	19
2.1 Preparación de aleaciones de titanio por P/M	19
2.1.1 Los polvos	20
2.1.2 El aleado mecánico	21
2.1.3 Consolidación del polvo	24
2.1.4 Manipulación de los polvos metálicos	28
2.2 La fundición por arco	29
Capítulo 3 - ECAP, nueva tecnología de procesado	31
3.1. De los materiales de grano ultrafino al ECAP	31
3.2. Principios	32
3.3. Rutas de deformación	35
3.4. Deformaciones acumuladas	36
3.5. Otros parámetros del proceso ECAP	38
3.6. Perspectivas de la técnica de ECAP	40

Capítulo 4 - Caracterización de los materiales	43
4.1. Caracterización microestructural	43
4.1.1. Preparación de las probetas	43
4.1.2. Difracción de rayos X	44
4.1.3. Microscopía óptica	44
4.1.4. SEM	44
4.1.5. Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)	45
4.1.6. TEM	46
4.1.7. Medidas de textura	47
4.1.8. Análisis de composición	48
4.2. Ensayos Mecánicos	48
4.2.1. Microdureza	48
4.2.2. Módulo de Young	49
4.2.3. Tracción	49
4.3. Medidas de oxidación	50
Capítulo 5 - Ti reforzado con $Y_2O_3$	53
5.1. Procedimiento experimental	54
5.1.1. Producción del material	54
5.1.2. Procesado por ECAP	56
5.1.3. Ensayos de tracción	59
5.2. Resultados	59
5.2.1. Densidad y microestructura	59
5.2.2. Propiedades mecánicas	70
5.3. Medidas de Textura	78
5.3.1. Una pasada por ECAP	79
5.3.2. Irreversibilidad de la ruta C	81
5.3.3. Procesado por las rutas A, B <sub>A</sub> y B <sub>C</sub>	86
5.4. Resistencia a la oxidación	92
5.4.1. Procedimiento experimental	92
5.4.2. Resultados	93

5.4.3. Discusión de los efectos de la oxidación.....	97
5.5. Conclusiones.....	99
5.5.1. ECAP.....	99
5.5.2. Oxidación.....	100
Capítulo 6 – Aleaciones de Ti de tipo $\beta$ .....	103
6.1. Aleación A: Ti-31%Ta-12%Nb-8%Zr-2%V.....	104
6.1.1. Procedimiento experimental.....	104
6.1.2. Caracterización de los materiales.....	105
6.1.3. Propiedades mecánicas.....	110
6.1.4. Conclusiones.....	114
6.2. Aleación B: Ti-Nb-Ta-Zr preparado por P/M.....	115
6.2.1. Aleado mecánico:.....	115
6.2.2. Consolidación del polvo molido.....	122
6.2.3. Caracterización de los materiales as-consolidados.....	124
6.2.4. Caracterización mecánica de los materiales CIP/SINT/HIP.....	137
6.2.5. Caracterización mecánica del material B35Fo.....	137
6.3. Aleación B: Ti-Nb-Ta-Zr preparado por fundición por arco.....	143
6.3.1. Producción del material.....	143
6.3.2. Deformación por ECAP.....	144
6.3.3. Caracterización del material.....	147
6.3.4. Caracterización mecánica.....	162
6.4. Conclusiones.....	164
General Conclusions.....	169
Ti-0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	169
Ti-Nb-Ta-Zr alloys.....	170
Apéndice A: Probetas de tracción.....	173



---

## Abstract

The present PhD thesis is about the development of new Ti-based alloys that, by virtue of their mechanical behaviour, resistance to oxidation, thermal stability or multifunctional characteristics could extend their field of application or substitute advantageously the actual commercial Ti alloys. In the  $\alpha$  range the focus was set on Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alloy which should have a good mechanical behaviour at high temperatures and a good oxidation resistance. In the  $\beta$  range the investigation was focused on different Ti-Nb-Ta-Zr-(V) alloys with enhanced mechanical properties and possible multifunctional characteristics obtained through severe plastic deformation.

Both alloys were produced by powder metallurgy (P/M) techniques consisting in a phase of blending and mechanical alloying, followed by compaction by cold isostatic pressing (CIP), high vacuum sintering and a final hot isostatic pressing (HIP) treatment. The Ti-Nb-Ta-Zr alloys were also prepared by casting. The preparation methods for these alloys were optimized by investigating the effect of the milling, sintering and HIP-treatment conditions on the microstructure, composition and properties of the materials produced.

The alloys were subjected to different thermal and thermomechanical treatments: forging, quenching and equal channel angular pressing (ECAP), to enhance their microstructure and mechanical properties. With this objective and to avoid failure of the billets during the ECAP, specific process conditions for these alloys have been investigated.

The microstructure of the alloys in the course of the successive processing stages was analysed using the techniques of X-ray diffraction, metallography and scanning and transmission electron microscopy. The crystallographic texture induced by the ECAP process was also investigated. The mechanical properties were determined by

---

Young modulus and microhardness measurements and tensile tests up to fracture at different temperatures. The fracture characteristics of the alloys were also analysed. The oxidation resistance of the Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and of P/M Ti was also investigated by thermogravimetry and scanning electron microscopy.

### **Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

The ECAP processing produced elongation of the grains in the shear direction and their partial fragmentation with the 1<sup>st</sup> pass. After the 4<sup>th</sup> pass the microstructure consisted of equiaxial grain colonies, with grain smaller than 1 μm. The colonies were separated by bands having a subgrain substructure. The Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were found distributed inhomogeneously in the alloy as either agglomerates of <1μm size or very fine particles.

The ECAP deformation produced a qualitative improvement of the mechanical properties. The consolidated material that was completely fragile at temperatures  $T \leq 473$  K, acquired a good ductility at 473 K after the 1<sup>st</sup> pass. After 4 passes following route B<sub>A</sub>, the tensile strength at 373 K increased to ~990 MPa, and the fracture elongation up to ~23 %. The brittle behaviour of P/M Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature is due to transgranular cleavage in the larger grains still present in the material after the 1<sup>st</sup> ECAP pass. Small dimples were visible at the boundaries between the subgrain bands, most dimples usually associated with a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle. Ductile fracture, controlled by microvoid coalescence mechanism, is observed at 373 K when the samples were at least subjected to 3 ECAP passes following routes B<sub>A</sub> or B<sub>C</sub>. At 773 K, irrespective of ECAP pass number, the fracture surface of the samples presented large irregular dimples containing smaller ones inside them.

Both Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P/M Ti presented higher oxidation resistance than pure Ti produced by non-P/M techniques; the oxidation activation energies obtained being 314 and 324 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectively, against values of 165 to 200 kJ.mol<sup>-1</sup> reported for non-P/M Ti. In the case of P/M Ti the dense and compact TiO<sub>2</sub> layer which forms on the sample surface is responsible for the oxidation behaviour.



---

## $\beta$ type Ti-Nb-Ta-Zr-(V) alloys

### *Alloys produced by powder metallurgy*

The investigation of the  $\beta$ -type alloys produced by P/M focused on the following compositions: Ti-36wt%Nb-2wt%Ta-3wt%Zr y Ti-12wt%Nb-31wt%Ta-8wt%Zr-2wt%V. The blends of elemental powders with these compositions were mechanical alloyed up to transforming themselves into complete  $\beta$  phase blends. However, the alloys HIP treated at 1273 K and 193 MPa, after forging, quenching or homogenization contained a high fraction of  $\alpha$  phase. Both alloys exhibited a completely brittle behaviour at temperatures  $T \leq 773$  K, reaching some ductility at 973 K. The microscopic analyses revealed that the brittle fracture was initiated in the  $\alpha$ -phase particles present in the alloys, while the  $\beta$ -phase matrix showed evidence of plastic deformation. The ductile behaviour at high temperatures appeared to be due to a change in the fracture mechanism  $\alpha$  phase, from transgranular cleavage to intergranular.

### *Alloys produced by arc-melting and casting*

Ti-xwt%Nb-ywt%Ta-zwt%Zr ( $30 \leq x \leq 36$ ;  $5 \leq y \leq 10$ ;  $3 \leq z \leq 10$ ) alloys were prepared by mould casting in an arc-furnace. The resulting material in the as-cast condition as well as after the homogenization treatment were in  $\beta$  phase. After analysing the elastic properties, hardness, microstructure and behaviour against ECAP processing for the different alloys, the composition Ti-30Nb-5Ta-10Zr was chosen to investigate the effect of the ECAP effect on its mechanical properties and microstructure. Several billets of this alloy with a initial mean grain size of 150  $\mu\text{m}$  were ECAP processed at 790 K at a speed of 120 mm.min<sup>-1</sup>.

The grain structure an microtexture of the ECAPed material was studied after 4 and 16 passes following route B<sub>A</sub>. After 4 passes, the microstructure in the flow plane of the material consisted of extensive bands of grains oriented approximately at 20° or 50° with respect to the extrusion direction. These grains were usually composed of subgrains. In addition, quasi-equiaxial grains having sizes between 1 and 2  $\mu\text{m}$  along with others with sub-micrometric sizes were observed distributed in thin bands localized between the large grain bands. Depending on the area, the fraction fine grains to long grains varied

---

significantly. After 16 ECAP passes, the alloy presented a completely homogeneous equiaxial grain microstructure with an average grain size of 0.5  $\mu\text{m}$ . The microtexture analysed revealed that the texture induced by the first ECAP passes became weaker after 16 passes, i.e. the finer grains exhibited more random crystallographic orientation. On the other hand, the few remaining grains with sizes  $\geq 2 \mu\text{m}$  usually presented the same orientation.

The tensile tests showed that a single ECAP pass can induce a significant increase of both the tensile strength and the fracture elongation, from 480 to 620 MPa and ~6% to ~8%, respectively. For 4 and 16 ECAP pass, the tensile strength progressively increased, but the fracture deformation lowered to ~1,5%. The origin of this loss in ductility was discussed by means of the EBSD analysis.

---

## Resumen

La presente tesis trata del desarrollo de nuevas aleaciones de Ti que por su comportamiento mecánico, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica o características multifuncionales pudieran sustituir con ventaja a algunas de las aleaciones comerciales de Ti, o extender el rango de aplicaciones de las aleaciones de Ti. Como aleación de tipo  $\alpha$  que pudiera tener un buen comportamiento mecánico a altas temperaturas y una buena resistencia a la oxidación se ha investigado la aleación Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como aleaciones estables de tipo  $\beta$  con posibilidad de adquirir características multifuncionales mediante deformación plástica severa se han investigado aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr-(V) de diferentes composiciones.

Ambas aleaciones se han fabricado mediante técnicas de pulvimetalurgia (P/M) consistentes en una fase de mezclado y aleado mecánico, seguida de compactación en frío, sinterización en alto vacío y un tratamiento final de compresión isostática a alta temperatura y presión (HIP: *Hot Isostatic Pressing*). Las aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr también se fabricaron mediante fundición y colada. Se ha desarrollado y optimizado el método de preparación de estas aleaciones, investigando el efecto de las condiciones del aleado mecánico, de sinterización y del tratamiento final de HIP sobre la microestructura, composición y propiedades de las aleaciones obtenidas.

Las aleaciones se han sometido a diferentes tratamientos térmicos y termomecánicos: forjado, templado y extrusión angular de sección constante (ECAP: *Equal Channel Angular Pressing*), con el objeto de optimizar su microestructura y propiedades mecánicas. Estas aleaciones, que son consideradas como difíciles de procesar mediante ECAP, han requerido la investigación de las condiciones específicas para realizar con éxito su procesado ECAP.

La microestructura de las aleaciones en las distintas etapas de su procesado

---

se analizó mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X, metalografía, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Además, se investigó la textura inducida por el procesado ECAP. La caracterización mecánica se realizó mediante medidas del módulo de Young, microdureza y ensayos de tracción hasta fractura a diferentes temperaturas. Las características de la fractura de estas aleaciones también se investigaron. Además, las características de la oxidación de las aleaciones de Ti-0,6wt %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Ti P/M entre 973 y 1173 K se han investigado mediante termogravimetría y microscopía electrónica de barrido.

### **Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El procesado ECAP produjo la elongación de los granos en la dirección de la cizalla inducida por deformación ECAP, y su fragmentación en subgranos desde la 1ª pasada de ECAP. Después de la 4ª pasada, la microestructura estaba compuesta de colonias de granos equiaxiales de tamaños inferiores a 1 μm, separadas por bandas conteniendo una subestructura de subgranos. Las partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontraron heterogéneamente distribuidas formando aglomerados de tamaños <1 μm, o bien ocasionalmente como partículas muy finas en algunas áreas de las muestras.

El procesado ECAP produjo una mejora cualitativa de las propiedades mecánicas. Este material, que es completamente frágil a  $T \leq 473$  K, adquirió una buena ductilidad a 473 K después de la 1ª pasada de ECAP. Después de someter el material a 4 pasadas de ECAP mediante la ruta B<sub>A</sub>, su resistencia mecánica a 373 K se elevó a ~990 MPa alcanzando deformaciones de fractura del orden del 23 %. El comportamiento frágil del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura ambiente es debido a *cleavage* transgranular en los granos grandes que aún quedan después del ECAP. Se encontraron pequeños *dimples* asociados a partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> localizadas en las fronteras entre las bandas de subgranos. La fractura empieza a ser dúctil, controlada por el mecanismo de coalescencia de *microvoids*, es decir por ruptura de *dimples*, a 373 K cuando las muestras son sometidas al menos a 3 pasadas de ECAP siguiendo las rutas B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>. A 773 K la superficie de fractura en todas las muestras, independiente del número de pasadas, muestran grandes *dimples* irregulares conteniendo otros más pequeños en su interior.

---

Tanto el Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como el Ti P/M presentaban una resistencia a la oxidación mucho más alta que el Ti puro producido por técnicas no pulvimetalúrgicas; las energías de activación de la oxidación calculadas han sido 314 kJ.mol<sup>-1</sup> y 324 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivamente, frente a valores entre 165 y 200 kJ.mol<sup>-1</sup> reportados para Ti no P/M. La capa de TiO<sub>2</sub> densa y compacta formada en la superficie es la responsable la resistencia a la oxidación que muestra el Ti P/M.

## **Aleaciones de tipo $\beta$ : Ti-Nb-Ta-Zr-(V)**

### *Aleaciones producidas por pulvimetalurgia*

La investigación de las aleaciones de tipo  $\beta$  producidas mediante P/M se centraron en las composiciones: Ti-36wt%Nb-2wt%Ta-3wt%Zr y Ti-12wt%Nb-31wt%Ta-8wt%Zr-2wt%V. Las mezclas de polvos elementales con estas composiciones se lograron alear mecánicamente hasta tenerlos completamente en fase  $\beta$ . Sin embargo, las aleaciones forjadas, templadas o simplemente homogeneizadas, después de ser consolidadas mediante HIP a 1273 K y 193 MPa, mostraban una alta fracción de fase  $\alpha$ . Ambas aleaciones mostraban un comportamiento completamente frágil a  $T \leq 773$  K, y cierta ductilidad a 973 K. Los análisis microscópicos revelan que la fractura frágil se inicia en la fase  $\alpha$ , mientras en la matriz  $\beta$  se tienen evidencias de deformación plástica. El comportamiento dúctil de la aleación a altas temperaturas parece ser debido a un cambio en el mecanismo de fractura en la fase  $\alpha$ , que deja de ser transgranular y por *cleavage* pasando a intergranular.

### *Aleaciones producidas por fundición*

Se prepararon aleaciones con composiciones Ti-xwt%Nb-ywt%Ta-zwt%Zr ( $30 \leq x \leq 36$ ;  $5 \leq y \leq 10$ ;  $3 \leq z \leq 10$ ) en un horno de arco y por colada en un molde. Las aleaciones resultaron estar completamente en fase  $\beta$  tanto después de ser fundidas como tras el tratamiento de homogeneización. Tras analizar las características elásticas y microestructurales de estas aleaciones, y su dureza y respuesta al procesado mediante ECAP, se seleccionó la aleación de composición Ti-30Nb-5Ta-10Zr para investigar el efecto del ECAP sobre sus propiedades mecánicas y su microtextura. Distintas probetas

---

de esta aleación con un tamaño medio de grano de 150  $\mu\text{m}$  se procesaron por ECAP a 790 K y a una velocidad de 120  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Se realizó el estudio de la estructura de granos y microtextura en las probetas después de 4 y de 16 pasadas por la ruta B<sub>A</sub>. Tras 4 pasadas, la microestructura observada en el plano de flujo de las probetas deformadas consistía en extensas bandas de granos más o menos alargados en direcciones cercanas a 20° o 50° respecto al eje de la probeta (dirección de la presión aplicada). Estos granos a su vez suelen estar compuestos por subgranos. Además, se observan granos cuasi-equiaxiales con tamaños de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , junto a otros de tamaño submicrométrico, distribuidos en estrechas franjas localizadas entre las bandas de granos alargados. Según las zonas estudiadas, la razón entre la fracción granos finos a la de granos alargados varía de forma significativa. Después de 16 pasadas, la microestructura se vuelve bastante homogénea con granos equiaxiales de tamaño medio de 0,5  $\mu\text{m}$ . Los análisis de microtextura revelaban que la textura inducida por las pasadas previas de ECAP se debilita al hacerse más aleatoria las orientaciones correspondientes a los granos más finos. Por el contrario, los granos con tamaños superiores  $\geq 2 \mu\text{m}$  suelen presentar una orientación común.

Los ensayos de tracción muestran que 1 pasada de ECAP induce un aumento notable de la resistencia mecánica y de la deformación de fractura, de ~480 MPa a ~620 MPa y del ~6% al ~8%. Después de 4 y 16 pasadas, la resistencia mecánica aumenta progresivamente pero la deformación a fractura se reduce hasta el ~1,5%. El origen de esta pérdida de ductilidad se ha discutido en base a los análisis de EBSD.

## Capítulo 1 - El Titanio: presentación del protagonista

### 1.1 Propiedades fundamentales

El titanio es uno de los elementos más abundante de la tierra, y suele encontrarse formando compuestos, como el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) o la ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ). Fue descubierto a finales del siglo XVIII, primero en 1791 por el clérigo inglés William Gregor, y unos años más tarde por el químico alemán Heinrich Klaproth.

Separar el titanio de los otros elementos resultó ser una tarea muy complicada, debido a la gran afinidad del titanio por otros elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno<sup>1</sup>. Se tuvo que esperar hasta los años 1937-1940 para que se desarrollara un método, atractivo desde un punto de vista comercial, que permitiera la obtención de un titanio puro y dúctil: el denominado proceso Kroll. Este proceso consiste en reducir tetracloruro de titanio con magnesio en una atmósfera inerte. El material así obtenido es muy poroso, y tiene un aspecto de esponja, lo que le da su nombre comercial. Hoy en día, el método de Kroll sigue siendo el más común para la obtención de titanio.

La producción de titanio a un nivel industrial hizo posible la investigación intensiva del nuevo material. La caracterización de las propiedades del Ti puro y de sus aleaciones despertó un gran interés por sus posibles aplicaciones. Una de sus características más importantes proviene de su afinidad por el oxígeno. A temperatura ambiente la capa de óxido que se forma en la superficie le proporciona una protección que aumenta su resistencia a la corrosión. Esto lo convierte en un material ideal para aplicaciones en la industria naval, química, de automoción y medicina, al tener un buen comportamiento en medios salinos.

Sus buenas propiedades mecánicas permitió extender sus aplicaciones a otros campos industriales como material estructural. Con una densidad de  $4,51 \text{ g.cm}^{-3}$ , intermedia entre la del aluminio ( $2,71 \text{ g.cm}^{-3}$ ) y la del hierro ( $7,87 \text{ g.cm}^{-3}$ ), y una temperatura de fusión de  $1943 \text{ K}$ , presenta claras ventajas sobre estos dos materiales para aplicaciones en la industria aeronáutica o en la construcción. Su módulo elástico específico  $E/\rho$ , de  $\sim 25 \text{ Mpa.m}^3.\text{kg}^{-1}$ , y la capacidad de algunas de sus aleaciones de mantener buenas propiedades mecánicas a temperaturas cercanas a  $873 \text{ K}$  permiten su uso en turbinas y en otras aplicaciones de altas temperaturas.

A pesar de todas estas características, el titanio sigue siendo un producto caro pues su procesado requiere trabajar en atmósferas controladas para evitar la contaminación con el oxígeno, nitrógeno y carbono.

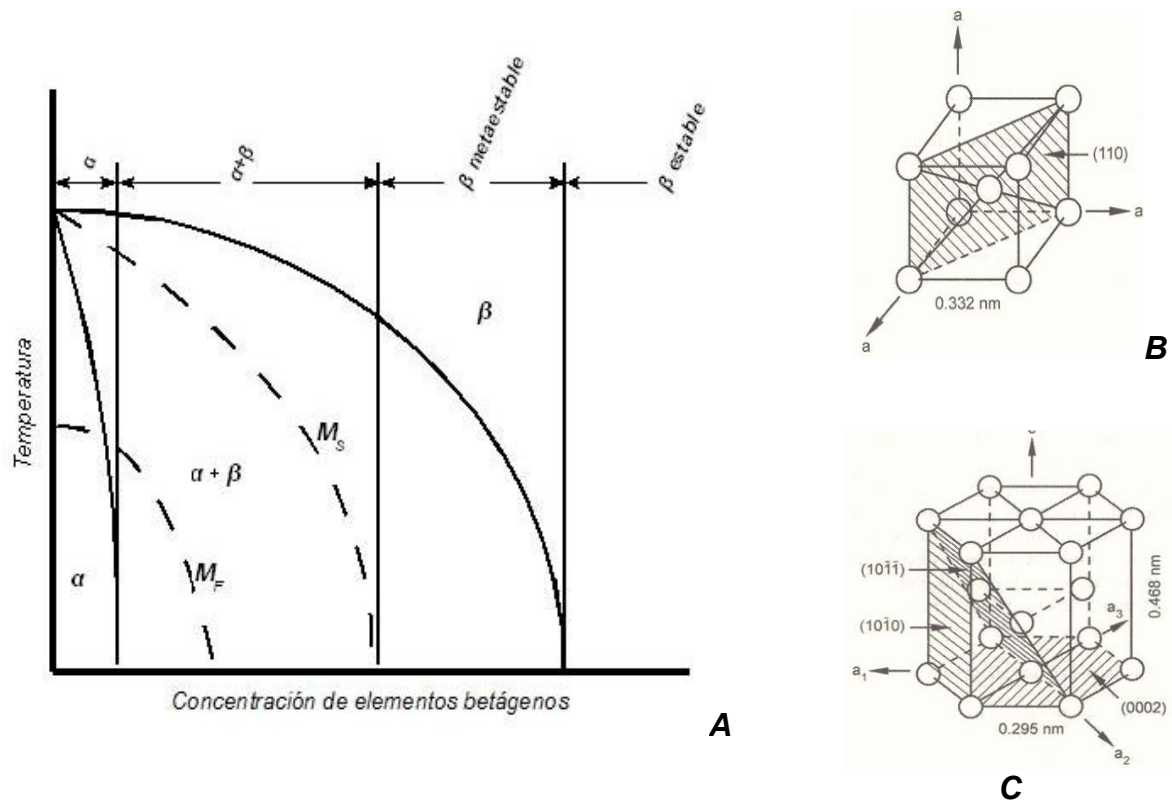
En 1954 se desarrolló la aleación Ti-6Al-4V, que por sus buenas propiedades mecánicas, es la aleación de titanio de referencia y la que más se emplea actualmente. Las investigaciones en nuevas técnicas de producción y procesado de aleaciones de titanio pueden permitir el desarrollo de nuevas aleaciones con propiedades superiores. Esto abriría las puertas a nuevas aplicaciones de las aleaciones de titanio.

## 1.2 Estructura cristalográfica y los tipos de aleaciones

El titanio puro presenta una transición alotrópica de una fase hexagonal ( $\alpha$ ), a baja temperatura, a una fase cúbica ( $\beta$ ), a temperaturas por encima de  $1155,5 \text{ K}^2$ . Tanto las impurezas inherentes que puede tener (O, C, H...) como la presencia de otros elementos aleados modifican la temperatura de transición, estabilizando así una u otra fase. Dependiendo de la fase que se mantenga estable a bajas temperaturas se distinguen 4 tipos de aleaciones de titanio:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$  metaestables y  $\beta$  (Fig. 1.1).

El titanio puro y las aleaciones que contienen estabilizadores de la fase  $\alpha$  (elementos alfaógenos), tales como Al, Sn, C, Ga o O son hexagonales a temperatura ambiente. Estos elementos aumentan la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$ ,  $T_\beta$ . Por el contrario, elementos como el Mo, Ta, Nb, Fe, W o V, generalmente los metales bcc de





*Figura 1.1: A) Representación de los tipos de aleaciones en función de la concentración en elemento  $\beta$  equivalente<sup>1</sup>; B y C) celdas cristalográficas de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ , respectivamente, del titanio puro<sup>2</sup>*

Quando se quieren diseñar aleaciones de titanio conviene saber en qué

molibdeno, respectivamente. Existen varias fórmulas para hallar los contenidos equivalentes en molibdeno y aluminio de los diferentes elementos aleantes del titanio, y estimar la variación de  $T_\beta$  en función del contenido de los elementos<sup>3</sup>.

Además de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en las aleaciones de titanio pueden coexistir otras fases en equilibrio o fuera de él. Estas pueden ser inducidas por tratamientos térmicos. En particular, se descubrió que en algunas aleaciones  $\beta$  podía coexistir una fase cúbica diferente de la  $\beta$ , denominada  $\beta'$ <sup>4,5,6</sup>. Esto suele ser frecuente en las aleaciones que contienen Zr y Nb.

### **1.3 Materiales de base Titanio para aplicaciones específicas**

Las primeras aplicaciones del titanio se basaban en sus dos principales características: su buen comportamiento frente a la corrosión de una parte, y su módulo elástico específico, que es parecido al de los aceros. Con el desarrollo de diferentes aleaciones de titanio, cada una de ellas con propiedades mecánicas propias, se han ido encontrado más campos de aplicación. Entre ellos destacan su posible aplicación en reactores de fusión, o su uso como biomaterial, y material multifuncional.

#### **1.3.1 Fusión nuclear: el titanio reforzado**

Las principales características que ha de tener un material para usarse en reactores de fusión son:

- ser resistente al daño inducido por los neutrones energéticos resultantes de la reacción de fusión,
- ser resistente a la corrosión,
- tener buenas propiedades mecánicas,
- tener una baja activación inducida (la vida media de los radioisótopos producidos por transmutación nuclear en el material debe ser lo más corta posible).

El titanio cumple muy bien con estos requisitos, a excepción del primero. Los cálculos de radioactividad residual muestran que es uno de los materiales que posee una velocidad de decaimiento radioactivo más alta después de ser irradiado con neutrones de fusión,  $\approx 14$  MeV. Por lo tanto, algunos de los componentes del reactor que no estén expuestos directamente al plasma podrían estar hechos con aleaciones de titanio. El principal reto para el desarrollo de estas aleaciones sería inhibir la retención de hidrógeno y aumentar la resistencia al daño por irradiación<sup>7,8,9,10,11,12</sup>.

Algunos estudios han demostrado que las aleaciones de tipo  $\alpha$  son más adecuadas que las  $\alpha+\beta$  para ese tipo de aplicación, tanto por su comportamiento frente a la irradiación como por su estabilidad térmica<sup>10,11</sup>. Sin embargo su comportamiento a altas temperaturas debe mejorarse, en particular, es necesario que pueda trabajar a temperaturas cercanas o superiores a los 900 K. Para ello se estudia el uso de materiales compuestos a base de titanio, y reforzados en particular con óxidos. Al ser algunos óxidos muy poco solubles en titanio, y poco reactivos, una dispersión de partículas de estos óxidos puede mejorar las propiedades mecánicas del titanio a altas temperaturas elevando su temperatura de trabajo. Además, algunos estudios muestran que los óxidos susceptibles de ser empleados como refuerzos mejoran la resistencia a la oxidación del material y al daño inducido por irradiación<sup>13,14</sup>.

Sin embargo, la dificultad reside en producir un material reforzado con una adecuada dispersión de partículas, tanto en tamaño como en distribución. Al ser difícil lograr estas dispersiones en titanio mediante la metalurgia convencional, se han investigado otras vías de producción, como la pulvimetalurgia y la solidificación rápida<sup>15,16,17,18,19</sup>.

### **1.3.2 El titanio como biomaterial**

Otro dominio en el que se investiga y emplea el titanio con éxito es en el campo de los biomateriales. Desde la antigüedad se emplearon metales como biomateriales, elegidos principalmente por su disponibilidad y resistencia. Con el tiempo y los nuevos conocimientos adquiridos sobre el cuerpo humano, tanto en su mecánica como en su

reacción a cuerpos ajenos, estos criterios han ido evolucionando, buscándose siempre materiales más eficaces. Hoy en día, los requisitos que deben cumplir los biomateriales son los siguientes:

- un módulo elástico lo más parecido al del hueso (entre 15 y 40 GPa).
- una buena resistencia a la corrosión y al desgaste; si se desprenden partículas de material, que sean reabsorbibles o no tóxicas.
- una excelente biocompatibilidad, con un óptimo grado de osteointegración.
- una adecuada resistencia, en particular para cargas cíclicas<sup>4</sup>.

En las últimas décadas, las aleaciones de titanio han demostrado ser apropiadas como materiales para implantes, cumpliendo relativamente bien con los criterios de resistencia y biocompatibilidad. El titanio puro es de hecho el metal más biocompatible. Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas las aleaciones más utilizadas en el pasado fueron las de Ti-6Al-4V o Ti-5Al-2.5Fe. Estas aleaciones presentan signos de toxicidad a largo plazo debido a sus elementos aleantes. Además, aun teniendo un módulo elástico más parecido al del hueso que otros materiales metálicos que se han usado en implantes, sigue siendo demasiado alto, como se puede apreciar en la Fig. 1.2, lo que puede originar fallos en algunos implantes. En consecuencia, se sigue investigando en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio más eficaces como biomaterial.

Estos desarrollos se centran en aleaciones de tipo  $\beta$ , por el control que se puede hacer de su microestructura durante el procesado a través de los tratamientos térmicos, y por presentar un módulo elástico más bajo que las aleaciones de tipo  $\alpha$  o  $(\alpha+\beta)$ . Así, se están investigando nuevas familias de biomateriales, compuestos esencialmente de Ti, Nb, Ta, Zr, Mo y/o Sn, que presentan un módulo de Young bajo, comprendido entre 50 y 80 GPa, dependiendo de la composición y del procesado<sup>5,6,20,21,22,23</sup>. Las aleaciones que más expectación han suscitado han sido las de Ti-Nb-Ta-(Zr)<sup>21</sup>, por tener el módulo de Young más bajo.

En particular, en Japón han desarrollado una aleación denominada “GUM Metal”, de composición Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (% en masa) que, además de tener un módulo de Young bajo, presenta unas propiedades mecánicas apropiadas para diversos campos

de aplicación<sup>24</sup>.

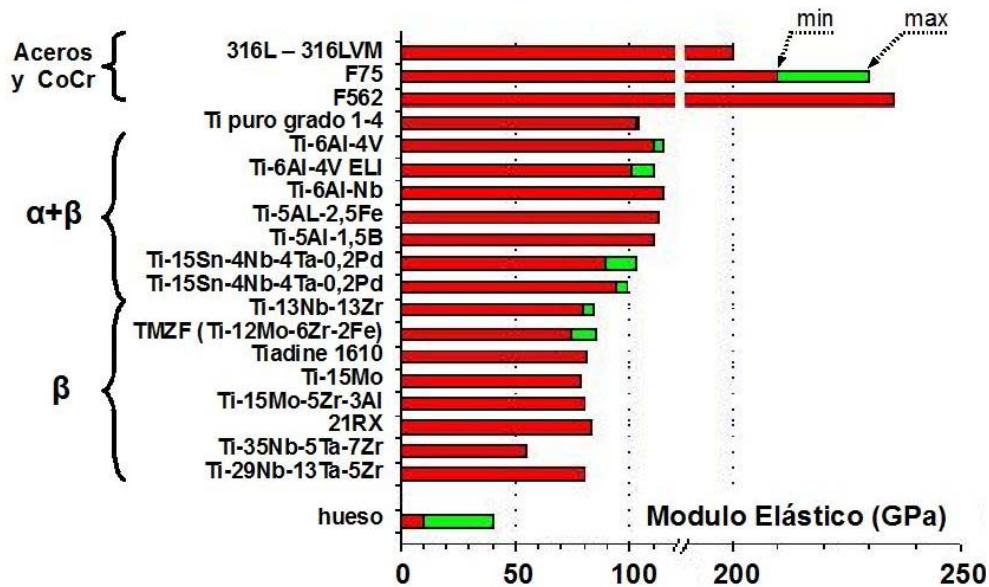


Figura 1.2: Comparación del modulo de Young de distintos biomateriales

### 1.3.3 El “Gum Metal”

El “Gum Metal” es una aleación de titanio beta que surgió del intento de desarrollar un metal que tuviera a la vez un módulo de Young muy bajo y una resistencia mecánica y ductilidad muy alta. El primer objetivo es de gran interés para aplicaciones biomédicas. Esta aleación está constituida de elementos de los grupos IVa y Va, con una composición que parece tener que respetar los 3 números electrónicos “mágicos”<sup>24,25</sup>: un numero medio de electrones por átomo de 4,24, un parámetro de fuerza de cohesión entre un átomo de titanio y un átomo de otro elemento,  $B_0$ , de 2,87, y un nivel de energía de electrones de capa 'd' de  $\sim 2,45$  eV. Existen varias aleaciones que respetan estos criterios, y por lo tanto susceptibles de ser “Gum Metal”. Para considerarse como Gum Metal tales aleaciones deben tener las siguientes propiedades mecánicas:

- módulo elástico bajo con alta resistencia mecánica,
- límite elástico muy alto (2,5%),
- comportamiento superplástico, que permite deformación en frio sin endurecimiento,
- resistencia mecánica cercana a 2000 MPa,

- coeficiente de expansión térmica próximo a cero en un amplio rango de temperaturas (característica invar),
- módulo de Young constante (característica elinvar) entre 73 K y 523 K.

Todas estas propiedades quedan reflejadas en las gráficas presentadas en la Fig. 1.3. Por tener todas esas características, que permite su utilización en distintos campos, esos materiales también se conocen como aleaciones multifuncionales. Las primeras aleaciones presentadas como tal fueron de composición Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-O y Ti-23Nb-0,7Zr-O (% atómico), y se citaron en el trabajo de Saito *et al.*<sup>24</sup>.

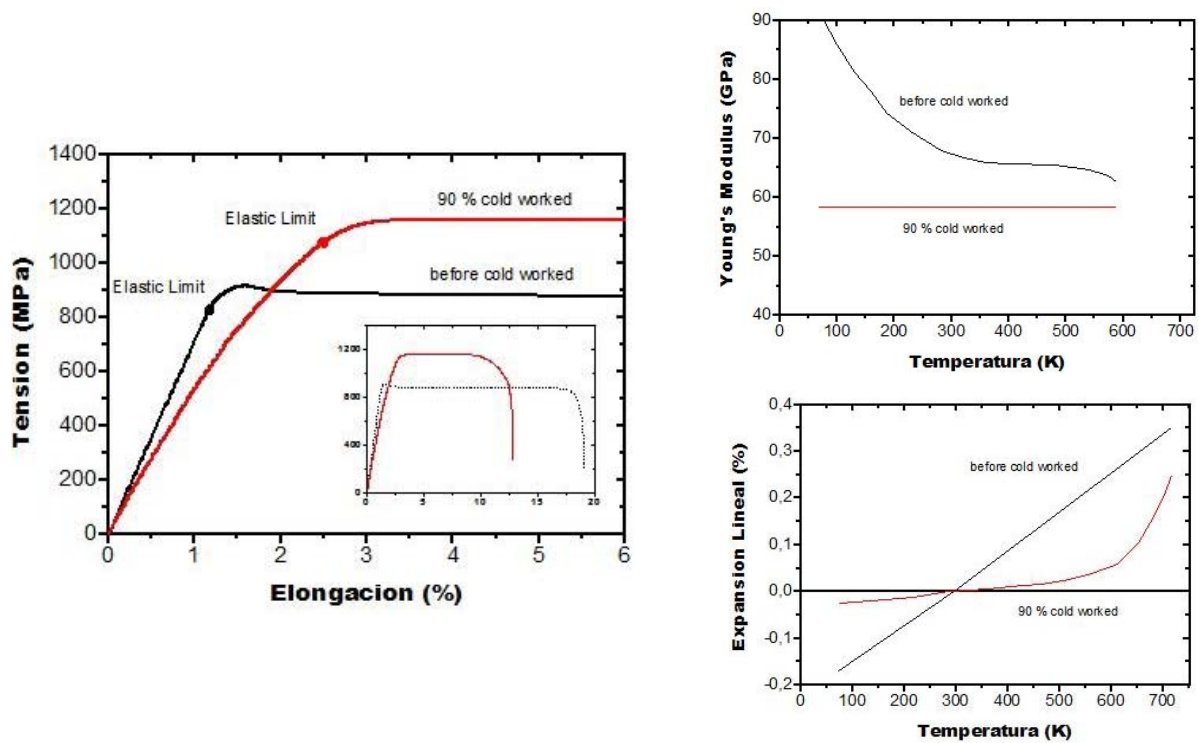


Figura 1.3: Propiedades mecánicas y físicas de aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr-O tras deformación en frío<sup>24</sup>

## 1.4 Objetivos

El objetivo general de la presente tesis ha sido investigar la mejora de las propiedades del titanio y de aleaciones de Ti-Nb-TA-Zr obtenidos por pulvimetalurgia y procesados por la técnica no convencional de deformación plástica severa conocida por el

nombre de *equal channel angular pressing* (ECAP), o también llamada *equal channel angular extrusión* (ECAE). El estudio se centró en dos materiales en particular, una aleación de tipo  $\alpha$  y otra de tipo  $\beta$ . Estas aleaciones han sido:

- Ti- $\alpha$  reforzado con  $Y_2O_3$ ;
- la aleación  $\beta$  Ti-36%Nb-2%Ta-3%Zr (% en peso), de composición semejante a uno de los dos *gum metals* desarrollados por Saito *et al*<sup>24</sup>.

Estos materiales se estudiaron para aplicaciones distintas: el primero por su potencial aplicación en tecnología de fusión nuclear y elevadas temperaturas, y el segundo para aplicaciones biomédicas y multifuncionales.

Para alcanzar los objetivos propuestos, se ha desarrollado, investigado y llevado a cabo:

- la preparación de las aleaciones por pulvimetalurgia (P/M) empleando distintas técnicas de mezcla, aleado mecánico, compactación isostática en frío, sinterizado en vacío y compactación isostática a altas temperaturas (*hot isostatic pressing*, HIP);
- la puesta a punto de la técnica de procesado ECAP específica para las aleaciones investigadas, y los correspondientes experimentos de ECAP y optimización de los parámetros del tratamiento;
- la caracterización microestructural y mecánica de las aleaciones en estado *as-prepared* y después del procesado ECAP, mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica, medidas de dureza y de módulo de Young, ensayos de tracción a temperatura, experimentos de oxidación y determinación de texturas.

## 1.5 Referencias

---

1 G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*, Ed. Springer (2003)

- 2 J.L. Walter, M.R. Jackson, C.T. Sims, *Alloying*, ASM International, Metals Park (1988)
- 3 S. Li, Y. Hao, R. Yang, Y. Cui, M. Niinomi *Materials Transactions Vol. 43 n° 12* (2002)
- 4 L. Munuera, M. Vallet Regi, *Biomateriales: Aquí y Ahora*, Dynkinson S.L. - Libros (2000)
- 5 D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, *Mat. Sci. Eng. A243* (1998)
- 6 R. Banerjee, S. Nag, J. Stechschulte, H.L. Fraser, *Biomaterials* 25 (2004)
- 7 O.N. Jarvis, *Selection of low-activity elements for inclusion in structural materials for fusion reactors*, Report AERE-R 10496 (junio 1982)
- 8 J.W. Davis, M.A. Ulrickson, R.A. Causey, *J. Nucl. Mater.* 212-215, 813 (1994)
- 9 T. Leguey, R. Schäublin, P. Marmy, M. Victoria, *J. Nucl. Mater.* 305, 52 (2002)
- 10 D.T. Peterson, *Swelling in neutron irradiated titanium alloys*, DOER/ER-0045/8, US Department of Energy, 304 (1982)
- 11 P. Marmy, T. Leguey, *J. Nucl. Mater.* 296, 155 (2001)
- 12 *Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment)*, Ed. por R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, 8, 403 (1994)
- 13 J. Stringer, B.A. Wilcox, R.I. Jaffee, *Oxid. Met.* 5, 11 (1972)
- 14 F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, *Oxid. Met.* 45, 113 (1995)
- 15 S.M.L. Sastry, P.J. Meschter, J.E. O'Neal, *Met. Trans. A*, 15, 1451 (1984)
- 16 S.M.L. Sastry, T.C. Peng, L.P. Beckerman, *Met. Tran. A*, 15, 1465 (1984)
- 17 K. Geng, W. Lu, D. Zang, *Mater. Sci. Eng. A*, 360, 176 (2003)
- 18 D.G. Konitzer, B.C. Muddle, H.L. Fraser, *Met. Trans. A*, 14A, 1979 (1983)
- 19 S. Naka, L. Kubin, C. Perrier, *Phil. Mag. A*, 63, 1035 (1991)
- 20 Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, *Mat. Sci. Eng. A371*, 283 (2004)
- 21 M. Niinomi, *Mat. Sci. Eng. A243*, 231 (1998)
- 22 M. Niinomi, *Biomaterials* 24, 2673 (2003)
- 23 M. Niinomi, S. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, *Mat. Sci. Eng. A* 263, 193 (1999)
- 24 Saito et al., *Science* 300, 464 (1999)
- 25 D. Kuroda et al., *Mat. Sci. Eng. A* 243, 244 (1998)



## **Capítulo 2 - Preparación del material**

El titanio y sus aleaciones son materiales costosos de producir, debido a la gran afinidad por el oxígeno que les caracteriza. Esto es lo que hace que estas aleaciones sean resistentes a la oxidación, y por tanto de especial interés en las industrias naval, química, aeroespacial, y de automoción. También por su biocompatibilidad encuentran un gran campo de aplicación como biomaterial. Si embargo, al ser el oxígeno un fuerte alérgeno, la contaminación con oxígeno, incluso en cantidades muy pequeñas, puede inducir una microestructura muy distinta de la que se busca producir. Además el oxígeno también limita las condiciones de mecanizado del material, por el riesgo de arder la pieza durante el proceso.

Evitar o controlar la contaminación con oxígeno durante la producción ha sido y sigue siendo uno de los retos más importantes en estas aleaciones, y ha llevado al desarrollo de técnicas de producción novedosas. Las principales técnicas empleadas hoy en día son la pulvimetalurgia (P/M), bajo atmósfera controlada y la fundición en vacío en horno de arco o de inducción. Sin embargo, la preparación en horno de inducción no se suele usar cuando intervienen en la aleación elementos con puntos de fusión superior a los 2000 °C. En este capítulo describiremos la técnica pulvimetalúrgica y la de fusión por arco, abordando algunos de los aspectos más relevantes de cada una, así como los parámetros que permiten controlar el proceso de producción.

### **2.1 Preparación de aleaciones de titanio por P/M**

El nacimiento de la P/M se remonta a unos 5000 años. La técnica permitía la obtención de material masivo sin necesidad de alcanzar el punto de fusión del material.

Se obtenían así tanto pequeñas como grandes cantidades de material<sup>1</sup>. A partir del siglo XIX empezó a desarrollarse esta técnica de producción de manera industrial. La primera de sus aplicaciones conocidas fue para filamentos de wolframio: se fabricaban mediante extrusión del polvo mezclado con un agente adhesivo, seguido por un sinterizado a alta temperatura. En la primera mitad del siglo XX, se extendió la P/M a otros materiales. El gran esfuerzo en la investigación de la P/M ha permitido que, actualmente, esta técnica se utilice en la fabricación de una gran variedad de artículos y componentes de materiales tanto metálicos como cerámicos con aplicaciones en todos los ámbitos.

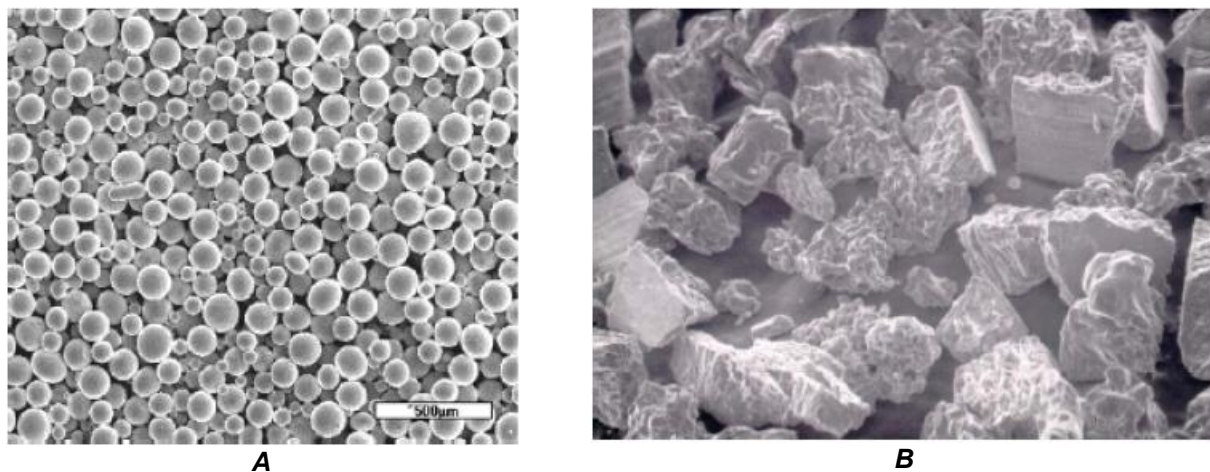
Las razones para la aplicación industrial de la vía P/M han ido evolucionando con el tiempo. Hoy en día hay tres razones básicas para querer usar esta técnica:

- **Bajar** costes. Trabajando a partir de polvo permite bajar la temperatura de fusión de ciertos elementos, lo que lleva a un ahorro de energía y de tiempo, y por lo tanto a reducir los costes de producción;
- **Evitar el mecanizado**. La P/M permite obtener piezas con las dimensiones y forma adecuadas o necesitando poco mecanizado;
- **Obtener materiales** con composiciones y microestructuras **que no se obtienen mediante otras técnicas de fabricación**. Esto permite obtener materiales con propiedades que no se consiguen con otras técnicas metalúrgicas. Se pueden obtener materiales porosos, aleaciones reforzadas con dispersiones nanométricas de óxidos, materiales con composiciones fuera de equilibrio, nanoestructuras, etc.

### 2.1.1 Los polvos

Existen distintas técnicas de fabricación de polvos metálicos, todas basadas en procesos de solidificación rápida. En el caso del titanio, las principales técnicas de fabricación son la atomización, que produce partículas esféricas, o la técnica “hydride-dehydride” (HDH), en la cual la morfología del polvo es irregular (Fig. 2.1). También se puede obtener polvo de titanio a partir de los restos obtenidos en la producción de esponjas, pero las partículas tienen la desventaja de estar en general contaminadas por sales del procesado. Estas sales pueden influir en la correcta consolidación de las piezas

durante las etapas de procesado, afectando, en particular, a la densificación total del material<sup>2</sup>.



*Figura 2.1: Imágenes de SEM de distintos tipos de partículas de titanio  
A) Ti-64 prealeado y atomizado y B) Titanio HDH*

En el caso de la producción del material por P/M, se emplearon polvos de cada elemento puro, haciéndose luego las mezclas adecuadas para obtener la composiciones elegidas. Este fue el caso para ambos tipos de materiales estudiados, ya sean el  $\text{Ti-Y}_2\text{O}_3$  o las aleaciones de  $\text{Ti-Nb-Ta-Zr(V)}$ . En el caso del titanio se trabajó con polvos de distintas purezas y morfologías, pudiéndose ver el efecto de estos parámetros sobre los procesos de fabricación. En el caso del Zr, el material venía disuelto en agua destilada, por ser muy reactivo el material en contacto con el aire. Esto impuso añadir una etapa a la hora de preparar las mezclas de polvo, al ser necesario desecar el polvo en condiciones seguras. De otra parte también se probó trabajar con circonita  $\text{ZrO}$ , menos reactiva, y que además permitía tener cierto control sobre la concentración de oxígeno en la aleación. Los detalles de las purezas y características de cada polvo se dan en la Tabla 2.1.

### **2.1.2 El aleado mecánico**

Cuando el material que se quiere producir contiene varios elementos o componentes que se desean alear, el aleado mecánico es una etapa imprescindible en P/M, salvo si el polvo de partida tiene la composición deseada. El objetivo es obtener un

polvo prealeado de composición homogénea, y con el tamaño y la morfología deseados.

Material	Pureza	Principales contaminantes	Partículas	
			Tamaño	Morfología
Ti	99,9		< 100 $\mu\text{m}$	esférico
	> 98,7	Si, N, H, Fe	8-11 $\mu\text{m}$ (< 45 $\mu\text{m}$ )	irregular
	> 99,2	C, Fe, O	45-100 $\mu\text{m}$	esférico
Nb	99,8		< 44 $\mu\text{m}$	irregular
	99,8		1-5 $\mu\text{m}$	esférico
Ta	99,97	O, C, H (ppm)	< 44 $\mu\text{m}$	irregular
Zr	98,5	Si, Hf, H	< 44 $\mu\text{m}$	irregular
ZrO	99,5	Hf < 100 ppm	1 $\mu\text{m}$	Esférico
V	99,5	O, Fe	< 44 $\mu\text{m}$	irregular
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	/	15-30 nm	

Tabla 2.2.1: Características de los polvos empleados

El aleado mecánico se ha realizado en un molino de gran capacidad de tipo *attritor*. Este molino consiste en una cámara llena de bolas, con aspas girando a alta velocidad; las partículas de polvo se fragmentan mediante los repetidos impactos que sufren al entrar en contacto con las bolas o las paredes de la cámara (ver Fig. 2.2). Desde un punto de vista microscópico, los impactos repetitivos producen en un primer tiempo la soldadura en frío de las distintas partículas, y luego la fractura de las mismas, de manera cíclica. Tanto la soldadura entre partículas, como la creación de defectos por la gran deformación plástica y de superficies nuevas por las fracturas, favorecen la interdifusión de los elementos aleantes. Sin embargo los mismos mecanismos también favorecen la incorporación de impurezas en la red cristalina.

Dependiendo de la ductilidad de los materiales que se procesan y de los parámetros de molienda elegidos, la primera etapa de soldadura puede llevar más o menos tiempo. Una vez pasada esa primera etapa, los dos fenómenos de fractura y soldadura seguirán realizándose de manera simultánea. La elección de la duración del proceso dependerá de lo que se desee: un polvo fino o un polvo homogéneo bien aleado.

Existen numerosos parámetros que pueden tener influencia, en mayor o menor grado, sobre el polvo procesado. Entre los que afectan a la eficacia del proceso y evitan la

contaminación del polvo, deben considerarse:

- **Las dimensiones del molino.** Cuanto más grande, más polvo se procesa por “batch”.
- **La composición de los componentes de la cámara del molino y de las bolas.** La erosión de estos componentes y de las bolas causan la inevitable contaminación del polvo.
- **La proporción bolas/polvo en masa.** Cuanto más alta, mayor es la frecuencia de impactos entre bolas y polvo, y por lo tanto el proceso es más eficaz.
- **La velocidad del molino.** Cuanto más alta, mayor es la energía de los impactos y más rápida es la reducción del tamaño de las partículas y el aleado.
- **El tiempo de molienda.** La duración de la molienda depende tanto de todos los parámetros anteriores, como del tipo de polvo y de lo que se quiere conseguir. En general, el tiempo se elige de forma que haya un equilibrio entre la soldadura y la fractura de las partículas. Debe tenerse en cuenta que a mayor tiempo de molienda se produce una mayor contaminación del polvo procedente de los componentes y de la atmósfera del molino.

Existen otros parámetros, de más o menos importancia, en función del material que se estudia y del propósito exacto de la molienda: la atmósfera de trabajo, el uso de agentes de control de proceso y la temperatura de molienda<sup>3</sup>.

Para esta investigación se empleó un molino de tipo *attritor*, de la marca Union Process, modelo 1-SD (Fig. 2.2), con una capacidad de carga de **3 kg**. Tanto la cámara, de diámetro interno 25 cm, como las bolas, de 5 mm de diámetro, eran de un acero Fe-Cr. Este molino permite controlar la velocidad de molienda, **hasta 250 RPM** y la dirección de giro de las espas. Siempre se trabajó a temperatura ambiente, con un sistema de refrigeración de la cámara principal. Se trabajó en todo momento bajo flujo de argón de alta pureza, incluso en el momento de la extracción del polvo del molino.

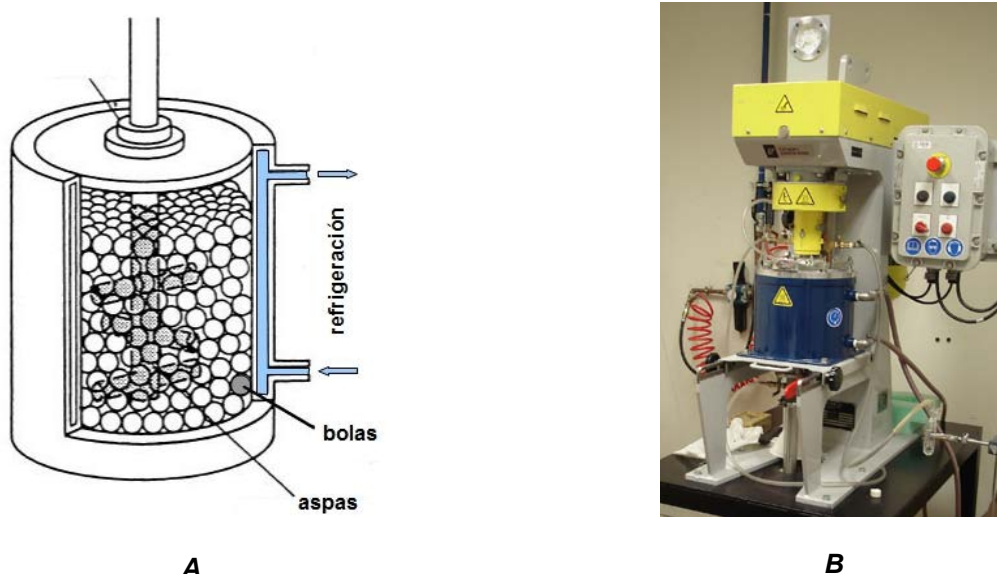


Figura 2.2: A) Esquema de las aspas y de las bolas dentro de la cubeta<sup>4</sup>;  
B) Attritor vertical del laboratorio de Física

### 2.1.3 Consolidación del polvo

Una vez que se tiene el polvo con la composición y el tamaño de partículas buscados, el objetivo es consolidarlo para formar una pieza maciza de las dimensiones deseadas y con suficiente integridad física como para poder ser manipulada. Eso se consigue con dos técnicas: la compactación y el sinterizado. Los dos procesos se suelen emplear, o bien de forma consecutiva – una compactación seguida del sinterizado – o bien de manera simultánea – en la compactación a alta temperatura y presión.

La compactación mediante aplicación de presión sobre el polvo en un molde permite obtener el material con la forma deseada. El sinterizado a alta temperatura induce la cohesión entre las partículas produciendo la consolidación del polvo y mejora de las propiedades y la densidad del material. Según los objetivos buscados se realiza en vacío, o en atmósfera controlada bajo presión o sin ella.

En este trabajo, se ha realizado la consolidación siguiendo una ruta consistente en tres etapas sucesivas: compactación isostática en frío (CIP), sinterizado en alto vacío y compresión isostática en caliente (*hot isostatic pressing* HIP). Para la mayoría de las muestras se han empleado al menos los dos primeros procesos, aunque en algunos

casos, para investigar el efecto de nuevas rutas de sinterizado y compactación, se consolidó el material sólo mediante HIP, o mediante CIP+sinterizado.

### ***Compresión Isostática en frío***

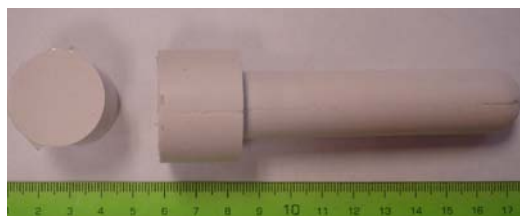
La compactación isostática en frío consiste en poner el polvo en un molde flexible, que se introduce en una cámara cerrada con un líquido. La aplicación de presión sobre el líquido se transmite al molde, permitiendo así comprimir el polvo de manera isostática. Comparado con la compresión uniaxial, este método permite homogeneizar la densidad del material en cada uno de sus puntos manteniendo la forma de la muestra.

La presión aplicada y el tiempo durante el que se mantiene la presión son los parámetros que controlan la integridad de la pieza y su densificación. El grado de compactación resultante para una presión aplicada depende también de las características del polvo, es decir del tamaño de las partículas y de su morfología. Polvos de naturaleza porosa o duros, es decir aquellos que presentan acritud, son más susceptibles de agrietarse y resisten a la compactación bajo presión. Estos factores disminuyen la densidad del material compactado, y por lo tanto influyen en los siguientes pasos de consolidación.

En esta investigación se empleó una máquina de CIP de la empresa EPSI, capaz de alcanzar presiones de 400 MPa (Fig. 2.3A). Los polvos se compactaron introducidos en moldes de silicona de forma cilíndrica (Fig. 2.3B).



**A**



**B**

*Figura 2.3: A) Foto de la prensa isostática en frío empleada, y B) molde empleado en esta investigación*

## Sinterizado

Tras la compactación, el material suele ser friable, y para mantenerlo consolidado y hacerlo más denso debe someterse a un tratamiento de sinterizado. Esto se hace con un tratamiento térmico a una temperatura generalmente inferior a la de fusión del material.

La consolidación del compactado en verde\* mediante el tratamiento de sinterización se realiza con la difusión atómica a través de los puntos de contacto entre las partículas. Esta difusión se produce por la formación y crecimiento de cuellos, dando lugar a la densificación. Con el crecimiento de los cuellos el sinterizado pasa por varias etapas definidas por la evolución de la geometría de los poros (Fig. 2.4). En una primera fase van creciendo los cuellos entre las partículas, estando generalmente la porosidad aún interconectada. Con el tiempo la porosidad se hace más fina formándose una red de canales interconectados. Esta red porosa se hace poco a poco menos estable, dando lugar, cuando los tubos cilíndricos se desconectan, a poros esféricos. La aparición de los poros esféricos indica el principio de la última fase del sinterizado, caracterizado por una densificación muy lenta<sup>1</sup>.

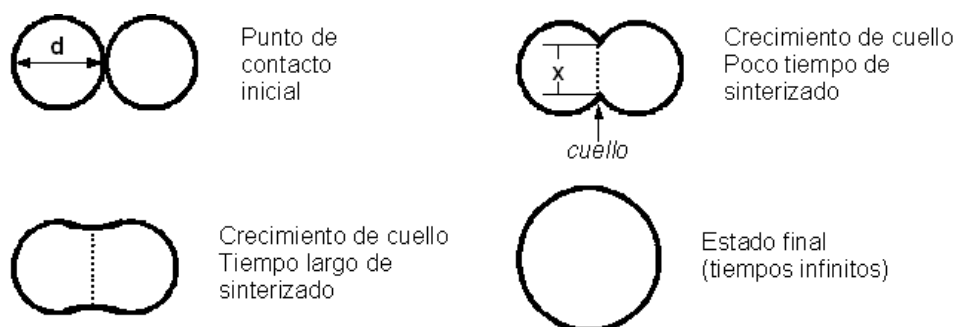


Figura 2.4: Modelo de sinterizado de dos partículas esféricas

A parte de la densificación de la pieza, el tratamiento de sinterizado también afecta a su microestructura. Al realizarse a altas temperaturas, se produce un aumento del tamaño de grano, más o menos acentuado dependiendo de la etapa en la que se encuentre el proceso, y de la morfología de los poros. En particular, en la última etapa los

\* Es decir compactada en frío solo mediante presión.



poros no frenan el crecimiento, pudiendo pasar al interior de los granos, lo que impide su total eliminación.

La densidad total que se alcanza después del sinterizado depende principalmente de la temperatura y del tiempo total del proceso. Otros factores, como por ejemplo la presencia de gases en los poros, también influyen sobre la densidad final.

### ***HIP – Hot Isostatic Pressing***

El *Hot Isostatic Pressing* (HIP) es un proceso de densificación que combina a la vez la compactación y el sinterizado. Consiste en introducir polvo, encapsulado, o una pieza con porosidad cerrada, en una cámara, y consolidar el material mediante el efecto de presión y temperatura. Con esta técnica se puede, en ciertas condiciones de trabajo, alcanzar densidades del 100%.

Existen distintas formas de realizar un HIP, dependiendo del resultado final que se pretende o de los procesos de consolidación que haya sufrido el material anteriormente. En el caso de trabajar directamente con el polvo, este se encapsula en una lata que, al deformarse bajo el efecto de la presión y de la temperatura, compacta su contenido (Fig. 2.5B y C). La lata tiene que ser de un material lo suficientemente dúctil en las condiciones de trabajo para deformarse plásticamente y, en la medida de lo posible, que no reaccione con el polvo, para evitar problemas de contaminación. Una vez rellena, el polvo se desgasifica y la lata se sella antes de introducirla en el horno para la realización del tratamiento de HIP. Al final del proceso, se separa la lata de su contenido, bien mediante el uso de algún ácido o de una forma mecánica<sup>5</sup>.

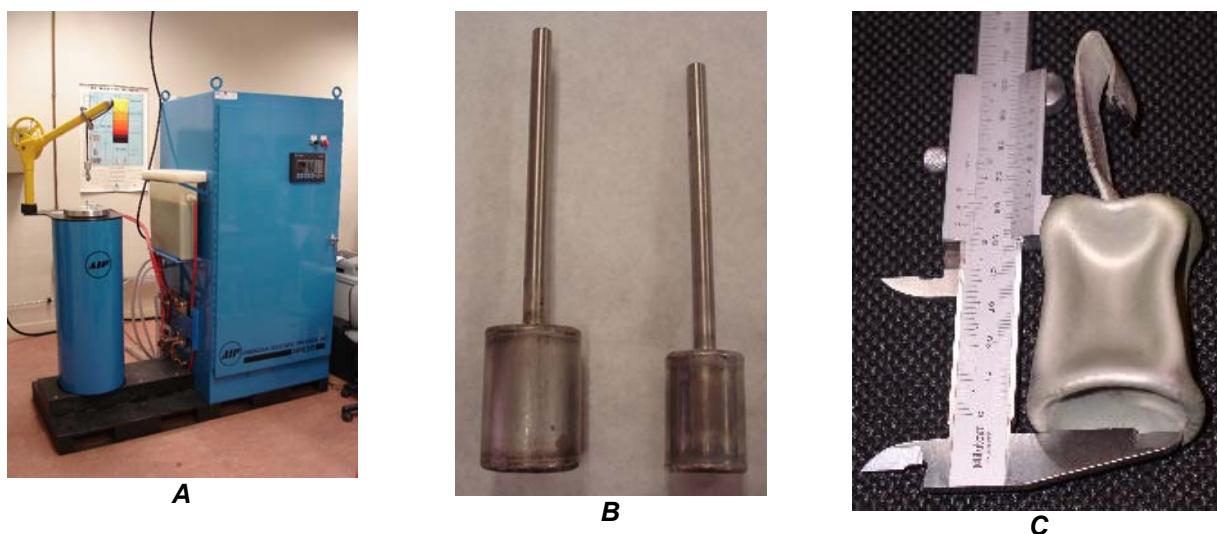


Figura 2.5: A) Dispositivo HIP; B) Imagen de una lata antes de rellenar, y C) después del HIP

Si el material ya está consolidado y, lo que es más importante, si no tiene porosidad abierta, se puede prescindir del encapsulado y la pieza se puede introducir directamente en el HIP. Con porosidad cerrada el material ya tiene una densidad de  $\sim 92\%$ , sin embargo el proceso de HIP será más eficaz si la densidad antes del tratamiento está por encima del  $95\%$ , al permitir trabajar con ciclos más cortos. Estas densidades iniciales se obtienen controlando los parámetros de las etapas de compactación y de presinterizado.

La temperatura, la presión y la duración son los principales parámetros del HIP, y tienen una influencia directa sobre la densidad final del material y su microestructura. Para algunos materiales, las velocidades de calentamiento/enfriamiento y de presurización/depresurización durante el ciclo pueden ser también importantes.

En este estudio se empleó un HIP de la marca American Isostatic Press, Inc., modelo HP630 (Fig. 2.5A). Las características del horno permiten trabajar hasta  $2473\text{ K}$  y a presiones de argón de hasta  $205\text{ MPa}$ . En el caso del titanio se trabajó a temperaturas de entre  $1273\text{ K}$  y  $1723\text{ K}$ , con una presión de  $195\text{ MPa}$ .

#### 2.1.4 Manipulación de los polvos metálicos

Con las técnicas pulvimetalúrgicas se pueden obtener materiales tan densos

como con las técnicas tradicionales de metalurgia. No obstante en el proceso existe un número importante de puntos que deben considerarse.

En primer lugar, los polvos metálicos suelen ser muy inflamables, y el riesgo de explosión cuando se manipulan en aire es muy alto. Esto obliga a tener instalaciones seguras para trabajar en atmósferas controladas, desde la preparación de los polvos (mezclas, preparación de los moldes/latas, molienda) hasta la obtención de una pieza sólida. Además, por los riesgos para la salud que conlleva la inhalación de polvos, tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de las partículas, es necesario usar una protección adecuada durante la preparación.

Por otra parte, el trabajo en atmósfera inerte se impone para minimizar la contaminación. Al tener superficies activas muy grandes, la probabilidad de contaminación con oxígeno, nitrógeno, carbono y otros elementos es muy alta. Este es el caso del titanio por su gran afinidad por el oxígeno y el carbono. El contenido en estas impurezas intersticiales influye mucho sobre las propiedades del material final. Por lo tanto, es crítico el control de la contaminación del material durante todo el procesado de los polvos.

## **2.2 La fundición por arco**

El titanio y sus aleaciones también se preparan mediante fundición por arco. El proceso se realiza en atmósfera inerte de alta pureza para evitar la contaminación con oxígeno y nitrógeno. El material se funde aplicando una diferencia de potencial entre el mismo material y un electrodo no consumible de wolframio, generándose una descarga de arco. La formación del arco conlleva un aumento importante de la temperatura, generalmente del orden de los 3273 K, suficiente para fundir y alear el material. En la práctica se repite varias veces la operación, a fin de asegurar la homogeneidad del material. Una vez obtenido, el material puede ser colado en un molde refrigerado, solidificándose de manera rápida.

Comparado con la P/M, el éxito de la preparación depende de menos

parámetros. Principalmente hay que controlar la corriente que se aplica a la punta de wolframio, que puede variar en función de la composición del material que se busca fundir, y asegurarse en todo momento de que la atmósfera en el interior del horno no se contamina por la entrada de aire. La colada en molde es el paso más complicado de realizar, al depender de la fluidez del material fundido, es decir de su temperatura. Si es insuficiente, la colada puede resultar discontinua lo que puede dar lugar a lingotes no homogéneos.

## 2.3 Referencias

- 
- 1 *R.M. German, Powder Metallurgy Science, 2<sup>nd</sup> edition, Metal Powder Industries Federation, Princeton (1994)*
  - 2 *F.H. Froes, Developments in Titanium P/M*
  - 3 *C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev, « The Science and Technology of Mechanical Alloying », Materials Science and Engineering A304-306 (2001) 151-158*
  - 4 *C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184*
  - 5 *M.H. Bocanegra-Bernal, Review – Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, Journal of Materials Science 39 (2004) 6399-6420*

## Capítulo 3 - ECAP, nueva tecnología de procesado

### 3.1. De los materiales de grano ultrafino al ECAP

La producción de materiales con grano ultrafino (UFG) tiene actualmente un gran interés, tanto en temas de investigación como por sus aplicaciones industriales. Los materiales de grano ultrafino o nanométrico pueden presentar propiedades físico-químicas mejoradas en comparación con el correspondiente material de tamaño de grano convencional. En general, presentan mejor tenacidad y resistencia mecánica y la posibilidad de comportarse superplásticamente a temperaturas relativamente bajas y a altas velocidades de deformación.

El refinamiento de la microestructura de las aleaciones industriales sigue siendo hoy en día una etapa importante en los procesos de producción. Las técnicas actuales de conformado son procesos de deformación plástica que permiten reducir en dos órdenes de magnitud el tamaño de grano de las aleaciones. Así, técnicas como forjado, laminado, extrusión, trefilado, estirado, torsión... etc. permiten refinar las estructuras de solidificación, en general con tamaños de grano mayores a las 100  $\mu\text{m}$ , hasta tamaños del orden de la micra. Para bajar de la micra, habría que seguir deformando el material. Para obtener materiales de grano ultrafino<sup>\*1</sup> se considera necesario acumular en la aleación deformaciones reales del orden de  $\epsilon \geq 7$ .

Sin embargo, en la mayoría de los casos con las técnicas “tradicionales” no se consiguen tales deformaciones, porque conducirían a reducir algunas de las dimensiones espaciales de partida de la pieza procesada a niveles inaceptables. Por lo tanto, el

---

\* Según Valiev<sup>1</sup> se consideran materiales de grano ultrafino los que tienen un tamaño de grano submicrométrico (SMG), con diámetros entre 1  $\mu\text{m}$  y 0,1  $\mu\text{m}$ , y nanométrico (NG), con tamaño de grano menor de 0,1  $\mu\text{m}$  o 100 nm.

refinamiento de grano tiene límites, y en pocos casos se llega a estructuras submicrométricas con estas técnicas.

Existen dos clases de métodos para alcanzar grandes deformaciones. Los primeros son modificaciones de alguna de las técnicas ya existentes que inducen cambios redundantes en la forma de la pieza de material, por ejemplo la extrusión inversa y el forjado múltiple. Esas técnicas son sin embargo menos eficaces en el refinamiento de grano, ya que producen una cierta reversibilidad durante el proceso. El segundo tipo de técnicas, llamadas de deformación plástica severa (SPD), como son el laminado acumulativo (ARB), la torsión a alta presión (HPT) y la extrusión angular a sección constante (ECAP o ECAE) conducen a estructuras UFG o nanométricas. No obstante, el ECAP parece tener más futuro como técnica industrial porque se puede trabajar en continuo con piezas grandes, produce la microestructura más homogénea de las tres técnicas SPD, y no cambia las dimensiones espaciales de partida de la muestra.

## 3.2. Principios

El procesado ECAP se inventó el 1972 por V.M. Segal<sup>2,3</sup>. En esencia, es un proceso de extrusión manteniendo la sección de la pieza constante utilizando una matriz con dos canales de secciones iguales\* que se interceptan formando un ángulo determinado  $2\phi$  (Fig. 3.1). Al pasar del canal de entrada al canal de salida, el material se deforma sin alteración significativa en sus dimensiones. Por lo tanto, la técnica permite pasar repetidas veces las piezas procesadas, sin necesidad de modificar la pieza o la máquina. Ya que no se modifican las dimensiones de la pieza, no existe, en teoría, un límite en el número de pasadas necesarias para alcanzar una determinada deformación en el material. Sin embargo, varios estudios han demostrado que a partir de un cierto número de pasadas la microestructura deja de refinarse<sup>4,5</sup>.

---

\* El principio de la técnica supone el uso de dos canales de igual sección. Sin embargo se ha comprobado en varias investigaciones, incluyendo nuestra propia experiencia, que una vez que la muestra es extraída del canal de salida la relajación elástica puede hacer necesario un pequeño mecanizado de la probeta antes de volver a introducirla en el canal de entrada. Por lo tanto se suele trabajar con dispositivos donde el canal de salida es de sección ligeramente inferior al del canal de entrada. Así se compensa dicho efecto, lo que facilita que el proceso se pueda llevar a cabo de manera más continua.

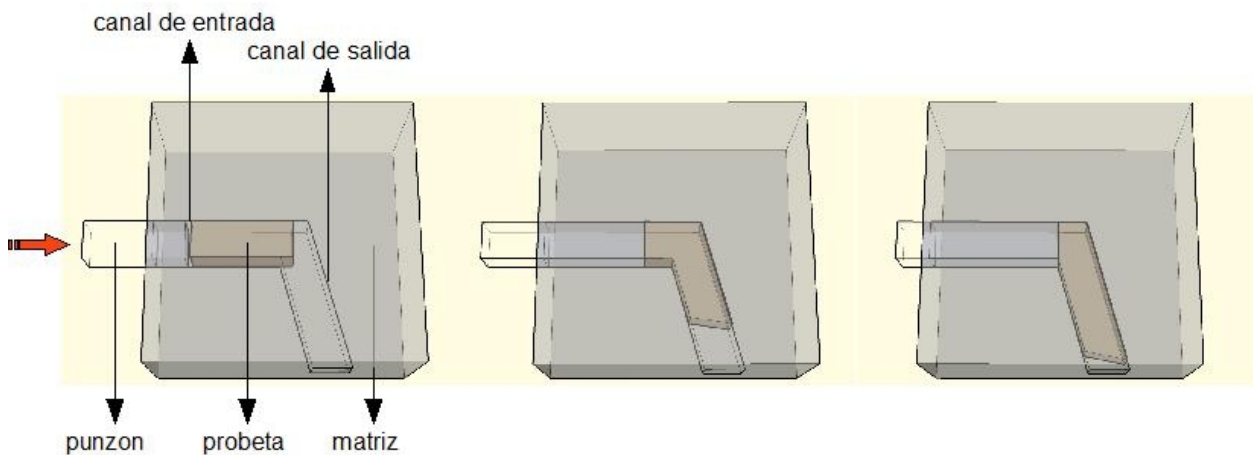


Figura 3.1: Esquema de la pasada de una probeta por un dispositivo ECAP de ángulo  $2\phi = 105^\circ$ . De izquierda a derecha: antes de empezar el proceso, durante la pasada y tras una pasada

La deformación plástica que sufre la pieza en el plano de intersección de los dos canales es de cizalladura simple (Fig. 3.2)<sup>3</sup>. Al concentrarse esta deformación en un plano coincidente con el de intersección de los dos canales, se produce capa a capa, proporcionando al material una deformación en principio uniforme, salvo en los extremos de las probetas.

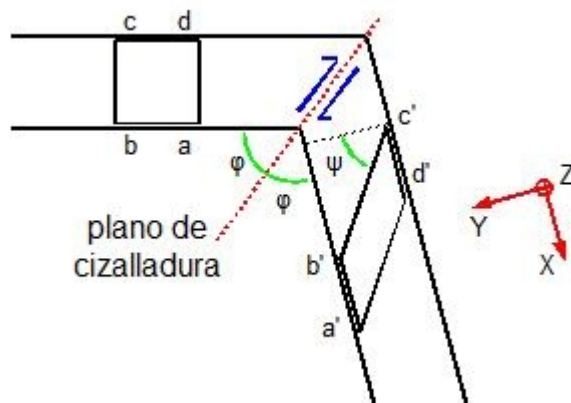


Figura 3.2: Distorsión sufrida por un elemento cuadrado al ser procesado por ECAP, en el caso de un dispositivo de ángulo  $2\phi = 105^\circ$

El ángulo  $2\phi$  entre los dos canales suele variar entre  $90^\circ$  y  $120^\circ$ , aunque algunos estudios han trabajado con dispositivos con ángulos tan bajos como  $60^\circ$  y otros tan grandes como  $157^\circ$  <sup>6,7</sup>. El tamaño de las muestras, como se ha indicado anteriormente, puede variar mucho, lo que es otra de sus ventajas. La sección del

material puede variar entre 8 y 50 mm. Su longitud mínima suele ser de unos 30 mm. El sistema desarrollado para este trabajo permite longitudes máximas de 100 mm.

Para ese tipo de proceso el material tiene que ser lo suficientemente dúctil como para poder ser procesado bajo las condiciones deseadas. En algunos casos existe la posibilidad de trabajar a temperatura, para hacer más dúctil el material. La temperatura de extrusión es un parámetro importante del proceso, ya que puede influir sobre la microestructura final del material.

Durante el proceso de deformación, se registra la evolución de la fuerza frente al desplazamiento del punzón en la matriz. Se obtienen curvas del tipo de las que se muestran en la Fig. 3.3, de las cuales se puede sacar información del trabajo realizado por la fuerza aplicada al punzón durante el procesado. Este trabajo tiene tres contribuciones, denominadas: i). trabajo de llegada a carga,  $W_{HC}$ , ii). trabajo de fricción,  $W_F$  y iii). trabajo de deformación del material,  $W_D$ . A fin de poder comparar los datos obtenidos de las distintas probetas y distintos materiales estudiados, estos trabajos se expresan en trabajo realizado por unidad de volumen recorrida por el punzón a lo largo del canal<sup>1</sup>. Estos datos nos permiten ver el comportamiento del material según las condiciones de procesado empleadas, y así optimizar las condiciones del procesado. En el caso de pasadas sucesivas la evolución de las curvas también nos da información sobre el efecto del procesado sobre el material.

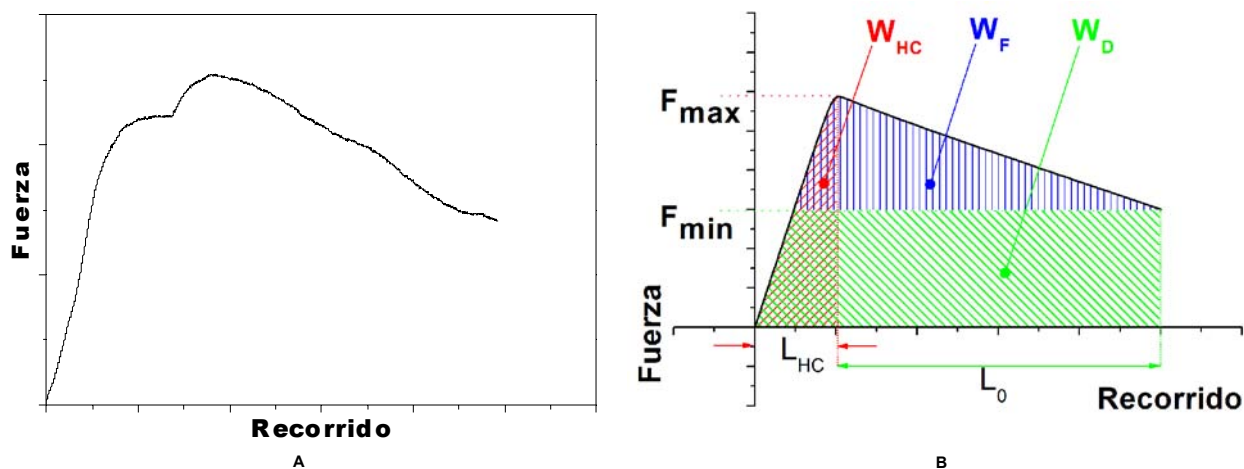


Figura 3.3: A) Variación de la fuerza aplicada al punzón con el recorrido durante el procesado ECAP de Ti-0,6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para una pasada. B) Curva teórica en el caso de una extrusión directa<sup>8</sup>, y trabajos definidos.

<sup>1</sup> En realidad estas cantidades resultan ser la presión ejercida por el punzón.



### 3.3. Rutas de deformación

Frente a las demás técnicas de conformado plástico la principal ventaja del ECAP es la constancia de la sección transversal de las muestras y la posibilidad de obtener diferentes microestructuras y texturas cristalográficas girando la muestra en el canal de la matriz del sistema. En el proceso de ECAP se puede girar la probeta respecto al eje de extrusión después de cada una de las pasadas antes de volver a introducirla en el canal de entrada para la siguiente pasada.

Para el procesado de ECAP en los que la sección de los canales es circular o cuadrada, se han definido cuatro rutas básicas, mediante las cuales se pueden realizar las sucesivas extrusiones del procesado ECAP. Dichas rutas se encuentran descritas en la bibliografía, y se representan esquemáticamente en la Fig. 3.4. Estas rutas reciben las siguientes denominaciones:

1. **Ruta A:** no se gira la pieza entre 2 pasadas. La barra se introduce en el mismo sentido.
2. **Ruta B<sub>A</sub>:** Se gira la pieza de 90° entre cada pasada, alternando el sentido de giro tras cada pasada.
3. **Ruta C:** se gira la pieza de 180° entre cada pasada.
4. **Ruta B<sub>C</sub>:** se gira la pieza de 90° entre cada pasada, siempre en el mismo sentido de giro.

Al girar la muestra, lo que se consigue es modificar la orientación del plano de cizalladura para la siguiente pasada. Según la ruta elegida, se puede así controlar de cierta forma la microestructura, es decir, el tamaño y la forma de los granos, y la textura cristalográfica de la pieza. Sin embargo, las investigaciones realizadas llegan a distintas conclusiones sobre que ruta es la más eficaz para refinar la microestructura. Al parecer la eficacia de la ruta depende tanto del ángulo  $2\phi$  y de la estructura del material, como de sus sistemas de deslizamiento.

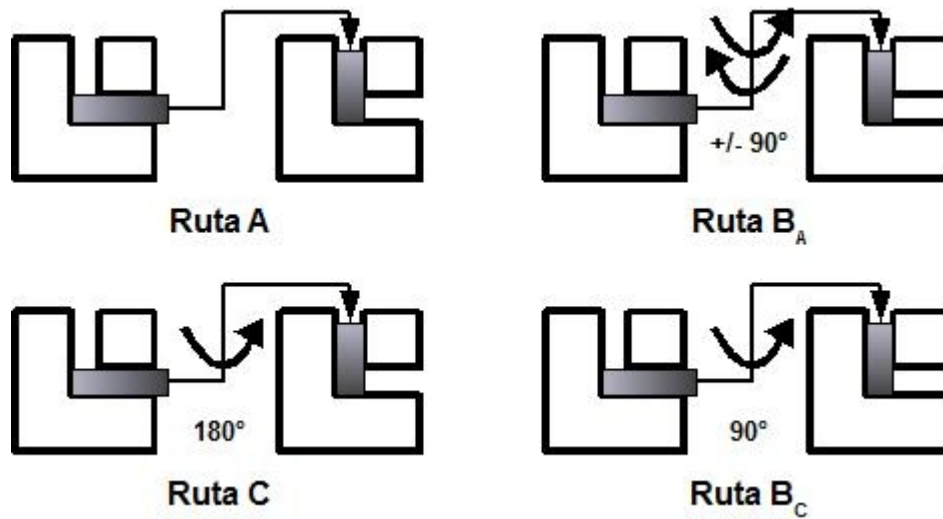


Figura 3.4: Rotaciones de la probeta en cada una de las principales rutas de procesado: A, B<sub>A</sub>, C, B<sub>C</sub>

### 3.4. Deformaciones acumuladas

Como se mencionó anteriormente, con el ECAP se pueden alcanzar deformaciones muy altas en el material. La deformación introducida por ECAP puede calcularse partiendo de ciertas hipótesis.

La principal hipótesis, propuesta por Segal<sup>2,3</sup>, considera que el material sometido a ECAP experimenta una deformación de cizalladura pura cuando hay ausencia total de fricción, si la probeta es suficientemente larga y con un comportamiento elástico-plástico. El flujo plástico que se produce en el material es entonces estacionario y se concentra en el plano de intersección. Basándose en la Fig. 3.2, que muestra la deformación de un elemento cúbico dentro del plano de flujo, se puede demostrar que la deformación por cortadura tras una pasada es igual a:

$$\gamma = \tan \psi = 2 \cdot \cot \phi \quad (1)$$

donde  $\phi = \varphi$  es la mitad del ángulo entre los dos canales, y  $\psi$  es el ángulo de inclinación del elemento cúbico distorsionado con respecto al elemento sin deformar.

La deformación efectiva por pasada, de acuerdo con el criterio de Von Mises, es:

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \cot \phi \quad (2)$$

Otros estudios consideran sistemas donde la matriz del dispositivo tiene una esquina redondeada, de curvatura  $\Psi$  comprendida entre 0 y  $\pi-\phi^9$ . Tal dispositivo facilita la extrusión del material, ya que la zona de deformación no se concentra en un plano único, y origina el fenómeno de llenado incompleto de esa esquina durante el procesado. En tal caso, la deformación que sufre el material es igual a:

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left[ \cot\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \cdot \operatorname{cosec}\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right] \quad (3)$$

Se comprueba fácilmente que la ecuación (3) se reduce a la (2) cuando  $\Psi = 0$ .

Este resultado pone en evidencia que la deformación alcanzada está determinada por la geometría del dispositivo ECAP, siendo el ángulo de intersección entre los canales el factor determinante. Las ecuaciones anteriores ponen de manifiesto que cuanto más cerrado es el ángulo, mayor es la deformación introducida por pasada.

En el caso de procesar varias veces la pieza, el material vuelve a sufrir la misma deformación. En la literatura científica se acepta que en tales casos la deformación total se obtiene simplemente multiplicando las ecuaciones (2) y (3) por el número de pasadas N:

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot N}{\sqrt{3}} \cdot \cot \phi \quad (2')$$

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot N}{\sqrt{3}} \cdot \left[ \cot\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \cdot \operatorname{cosec}\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right] \quad (3')$$

Si se sigue con el análisis mecánico del proceso, se puede obtener el grado de reducción de la sección transversal en un proceso de conformado equivalente, el porcentaje de reducción de área equivalente %RAE, y el porcentaje de elongación equivalente %EE, definidos como:

$$\frac{A_0}{A} = e^{\varepsilon} \quad (4)$$

$$\%RAE = (1 - e^{-\varepsilon}) * 100 \quad (5)$$

$$\%EE = (e^{\varepsilon} - 1) * 100 \quad (6)$$

Con estas ecuaciones se hace evidente la capacidad de obtener altas deformaciones con el procesado ECAP en el caso de una secuencia de extrusiones. En las Tablas 3.2 y 3.3 se puede apreciar la deformación obtenida en función de las distintas geometrías de la matriz de extrusión y del número de pasadas.

Ángulos		Deformación efectiva	Reducción de área	Alargamiento equivalente
$2\varphi$	$\Psi$	$\varepsilon$	RAE %	AE %
120°	0°	0,68	49%	95%
105°	0°	0,89	59%	145%
90°	0°	1,15	69%	220%

Tabla 3.3.1: Parámetros del proceso ECAP  $\varepsilon$ , RAE y AE para tres ángulos de matriz

Número de pasada	$2\varphi = 90^\circ$		$2\varphi = 105^\circ$	
	Deformación total	RAE %	Deformación total	RAE %
1	1,15	68%	0,89	59%
2	2,31	90%	1,77	83%
3	3,46	97%	2,66	93%
4	4,62	99%	3,54	97%
8	9,24	100%	7,09	99%
12	13,86	100%	10,63	100%
16	18,48	100%	14,18	100%

Tabla 3.3.2: Parámetros del proceso ECAP hasta 16 pasadas, para dispositivos de ángulo = 90° y 105°

### 3.5. Otros parámetros del proceso ECAP

La deformación total prácticamente sólo depende del ángulo  $\varphi$  entre los dos canales. Sin embargo, existen más parámetros y condiciones del procesado que influyen en las características estructurales del material procesado por ECAP. En concreto, la ruta

aplicada tiene un gran efecto sobre el grado de refinamiento que se consigue tras sucesivas pasadas debido al cambio de la orientación del plano de cizalladura. La Fig. 3.5 muestra el efecto de la ruta sobre la deformación de un elemento cúbico de material observado en distintos planos<sup>10</sup>. A partir de estos análisis se han propuesto en algunos trabajos nuevas rutas de deformación, en general combinaciones de las 4 rutas principales<sup>11</sup>. El objetivo de esas nuevas combinaciones es buscar mayor control sobre la microestructura y la textura del material procesado. Sin embargo, hay que entender el mecanismo de refinamiento de grano, y relacionarlo con la deformación sufrida en cada pasada para llegar a conclusiones.













































































































Ruta	Plano	Número de pasadas									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
A	X										
	Y										
	Z										
B <sub>A</sub>	X										
	Y										
	Z										
B <sub>C</sub>	X										
	Y										
	Z										
C	X										
	Y										
	Z										

Figura 3.5: Deformación de un elemento cubico por cizalladura en un ECAP de ángulo  $2\phi = 90^\circ$ , en función de la ruta y del plano de observación<sup>9</sup>

Las condiciones de fricción durante la pasada son también importantes. De no ser lubricados adecuadamente los canales de extrusión, puede haber disparidad de comportamiento en la sección transversal de la pieza, siendo más importante la

deformación sufrida cerca de las paredes del dispositivo. Como consecuencia se obtienen materiales de microestructura y propiedades heterogéneas. El problema de la fricción se puede paliar mediante el uso de un lubricante adecuado, elevando la temperatura de material y realizando la extrusión a mayor velocidad.

En el caso de trabajar a temperatura, hay que tener siempre en cuenta el objetivo final del proceso. Si el procesado dura demasiado tiempo, entonces cabe la posibilidad de promover el crecimiento de grano en el material mientras esté en el canal de salida, antes de extraer la pieza de la matriz. Podría ser además una nueva fuente de heterogeneidad dentro del material. En ese aspecto, el uso de mayores velocidades de extrusión también permite acortar la duración del procesado.

### **3.6. Perspectivas de la técnica de ECAP**

Siempre que el material sea lo suficiente dúctil, lo cual se puede conseguir normalmente elevando la temperatura del material, el ECAP es un proceso de gran interés tecnológico por su capacidad para refinar el grano. En general se pueden obtener materiales con grano ultrafino. Además, la posibilidad de modificar la microestructura según la ruta de proceso y el número de pasadas confiere un gran control sobre las propiedades del material procesado.

Los retos que quedan para el ECAP son su aplicación a nivel industrial, y confirmar su efecto sobre piezas masivas de mayores secciones. Algunos estudios parecen demostrar que al aumentar la sección no se consiguen estructuras tan finas como en el caso de los experimentos realizados con piezas de secciones pequeñas<sup>12</sup>. Por lo tanto, el paso a nivel industrial requerirá experimentos para determinar la cantidad máxima de material que llega a adquirir una microestructura realmente ultrafina<sup>13</sup> tras ser procesado por ECAP. El procesado ECAP es susceptible de modificaciones dirigidas a su aplicación industrial como las sugeridas por Valiev y Langdon<sup>1</sup> para realizarlo de forma continua sin extraer la pieza de la matriz, o por Stolyarov y col.<sup>14</sup> en combinación con técnicas tradicionales de procesado.

### 3.7. Referencias

- 
- 1     *R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881-981*
  - 2     *V.M. Segal, Sc Doctoral Thesis, Minks, 1974*
  - 3     *V.M. Segal, Mat. Sci. Eng. A271 (1999) 322-333*
  - 4     *M. Berta, P.J. Apps, P.B. Prangnell, Mat. Sci. Eng. A410-411 (2005) 381-385*
  - 5     *Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Acta Mater. Vol. 46 N°9 (1998) 3317-3331*
  - 6     *A.V. Nagasekhar, Y. Tick-Hon, S. Li, H.P. Seow, Mat. Sci. Eng. A410-411 (2005) 269-272*
  - 7     *T. Aida, K. Matsuki, Z. Horita, T.G. Langdon, Scrip. Mater. 44 (2001) 575-579*
  - 8     *M. Bauser, G. Sauer, K. Siegert, Extrusion, 2<sup>nd</sup> Edition, ASM International, 2006*
  - 9     *Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Scripta Materialia Vol. 35, N°2, 1996*
  - 10    *M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A257 (1998) 328-332*
  - 11    *M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A332 (2002) 97-109*
  - 12    *A.I. Korshunov, I.I. Vedernikova, L.V. Polyakov, T.N. Kravchenko, A.A. Smolyakov, V.O. Soloviev, Rev. Adv. Mater. Sci. 10 (2005) 235-238*
  - 13    *R.E. Barber, T. Dudo, P.B. Yasskin, K.T. Hartwig, Scrip. Mater. 51 (2004) 373-377*
  - 14    *V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Mat. Sci. Eng. A303 (2001) 82-89*





## Capítulo 4 - Caracterización de los materiales

Para esta investigación se emplearon distintas técnicas de caracterización, tanto a nivel de propiedades mecánicas como de microestructura. El material se analizó durante todas las etapas de producción y procesado, con el fin de estudiar y controlar el desarrollo de las etapas P/M, del material *as-prepared* y después del procesado por ECAP.

### 4.1. Caracterización microestructural

#### 4.1.1. Preparación de las probetas

Para cada uno de los materiales estudiados se sigue el siguiente proceso de preparación superficial de las probetas para el análisis con microscopio y la caracterización del metal base:

1. Corte de un trozo del material. En el caso del material tratado por ECAP, esta etapa se hizo controlando en todo momento la orientación de la probeta cortada con referencia a la dirección de extrusión.
2. Pulido mecánico, realizado con papel de SiC, de granulometría decreciente, de 600 a 1200.
3. Pulido final mediante sílica coloidal.
4. Limpieza de la muestra, para eliminar restos de SiO<sub>2</sub>, con alcohol y agua.

Previamente al estudio metalográfico de la microestructura del material, para algunos materiales se atacó la superficie de las muestras con el reactivo Kroll (80 ml H<sub>2</sub>O, 10 ml de HNO<sub>3</sub>, y 6 ml de HF), o bien añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la solución de sílica durante el pulido final.

Tras estas etapas de preparación se realizó el análisis de la microestructura mediante las técnicas detalladas en los siguientes párrafos.

#### **4.1.2. Difracción de rayos X**

Para determinar las fases presentes en los materiales preparados y tratados se realizaron medidas de difracción de rayos X con un difractómetro X-Pert Philips con geometría Bragg-Brentano, en el rango angular 15-90° (2 $\theta$ ). El voltaje e intensidad utilizados han sido 40 kV y 40 mA.

Los diagramas de difracción se analizaron mediante el programa de análisis Fullprof<sup>1</sup> basado en el método Rietveld<sup>2</sup>, lo que permitió determinar las fases presentes y sus respectivos parámetros de red.

#### **4.1.3. Microscopía óptica**

Para los estudios metalográficos se usó un microscopio Nikon Eclipse ME600, equipado de una cámara Kappa DX20 y de un sistema de tratamiento y análisis de imágenes. Este análisis se realizó con el software Perfect Image v7.3 y los tamaños de grano<sup>3,4</sup> se determinaron mediante el software Grani 2.0. Los tamaños de granos del material deformado por ECAP se midieron a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

#### **4.1.4. SEM**

La microestructura y distribución de fases en las muestras después de los distintos pasos del procesado, así como una vez realizados los ensayos mecánicos, se analizaron mediante SEM. A partir de estos análisis se determinó:

1. La distribución de las partículas de itria de tamaño micrométrico y su morfología en las muestras de  $\text{Ti-Y}_2\text{O}_3$ , y las características de su fractura.
2. La distribución, composición y fracción relativa de las distintas fases presentes en las aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr.

Se han empleado dos microscopios electrónicos de barrido: un Philips XL-30, y un JEOL 1000, ambos equipados con sistemas de microanálisis de rayos X. En el equipo Philips el voltaje de aceleración fue de 20 kV.

#### 4.1.5. Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)

En un microscopio electrónico de barrido, el haz incidente interactúa con la muestra produciendo diferentes efectos. Si incide sobre los planos cristalográficos satisfaciendo la ley de Bragg se produce la difracción del haz por los planos cristalográficos (Fig. 4.1A). En estas condiciones los haces difractados originan un patrón que consiste en pares de líneas paralelas que se cruzan en varios puntos (Fig. 4.1B). Cada par de líneas, conocidas como “líneas de Kikuchi”, representa un plano en el cristal y su espaciamento es inversamente proporcional al espaciado interplanar. La intersección de las líneas de Kikuchi corresponde a una dirección cristalográfica.

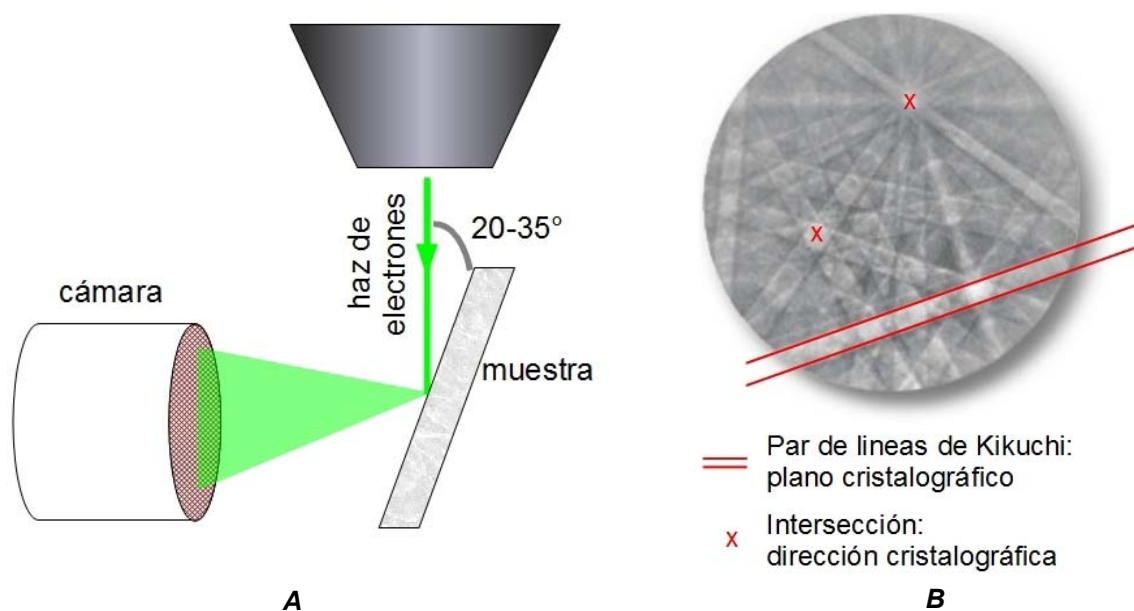


Figura 4.1: A) Dispositivo de medida EBSD; B) Patrón de EBSD

A partir de un patrón de líneas de Kikuchi originado en un punto de la muestra por el haz de electrones, es posible obtener el ángulo entre planos, el eje de zona específico al sistema y el parámetro de red del cristal. Por lo tanto, conociendo una simetría del sistema cristalino se pueden identificar las fases presentes en el material, y la orientación preferente de cada grano. Esta técnica tiene una resolución del orden de unos pocos nanómetros\*, siendo posible discriminar la orientación de granos con tamaños del orden 10 nm<sup>5,6,7,8,9</sup>.

En esta investigación se emplearon 3 equipos EBSD en el Max Planck Institut für Eisenforschung, en Düsseldorf, Alemania. Para el material *as-prepared*, se empleó un JEOL JSM 800A, equipado con un filamento de tungsteno y capaz de realizar mapas de grandes superficies de manera automática. Para las probetas deformadas por ECAP y con tamaños de grano por debajo de la micra, se empleó un JEOL JSM 6500F de mayor resolución, equipado con una cañón de emisión por campo. Para tener las mejores medidas posibles, las condiciones de trabajo para cada muestra se establecieron mediante el software de colector de datos OIM DC 4.6. Los datos obtenidos se analizaron empleando el software de análisis de diagramas OIM Analysis.

#### 4.1.6. TEM

La microestructura del material Ti-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las distintas etapas de su preparación y procesado se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión. Se determinaron las características de la distribución de partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como el efecto del tratamiento de ECAP en las partículas y en la estructura de los granos.

Se usó un microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai 20, con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon por pulido electrolítico usando una solución conteniendo 3 % de ácido perclórico, 37 % de 2-butoxyethanol y 60 % de ethanol; el pulido se llevó a cabo a 20 V y -35 °C.

---

\* Si se utiliza un SEM, la resolución máxima actual es del orden de 0.2 µm. Los 10 nm corresponden al uso de un TEM.

#### 4.1.7. Medidas de textura

La mayor parte de los procesos de fabricación y de conformado son procesos anisótropos, por consiguiente las propiedades tanto físicas como mecánicas del material dependerán en parte de la orientación de sus cristales. Esta orientación se llama textura, y se puede medir mediante distintas técnicas. Tanto las técnicas de medida como las de análisis de los datos obtenidos pueden encontrarse en la literatura<sup>10</sup>.

El método más sencillo de representar la textura es mediante las figuras de polo. En ellas se representa la proyección del sistema de coordenadas cristalográficas respecto al sistema de referencia del laboratorio, eligiéndose normalmente este último de tal forma que coincida con los ejes característicos del equipo usado para el procesado del material. Cada figura de polos representa la proyección, normalmente estereográfica, de una determinada familia de planos  $\{h\ k\ l\}$ . La proyección de un polo correspondiente a una única orientación de una familia de planos se representa mediante un punto, y todos los equivalentes por transformaciones de simetría equivalentes del sistema cristalográfico del material, en la figura de polos correspondiente a dicha familia de planos. Cabe destacar que al contrario de las funciones de distribución de orientaciones (ODF – Orientation Distribution Function) las figuras de polos no contienen toda la información de la textura de un material. Otra forma de representar a la textura es mediante la figura de polos inversa, que corresponde a la proyección de un eje representativo del sistema usado para el procesado en el sistema de coordenadas cristalográficas.

Las texturas se analizaron en el CENIM, en un difractómetro de rayos X Siemens equipado con un goniómetro D5000, a partir de probetas de 5 mm de espesor, cortadas perpendicularmente al eje de extrusión de las probetas de ECAP. Mediante el software Siemens se midieron las figuras incompletas de polos, mediante un ángulo azimutal de  $0^\circ \leq \chi \leq 75^\circ$  con un paso  $\Delta \chi = \Delta \phi = 5^\circ$ , y las ODF en tres dimensiones, mediante un desarrollo en serie ( $l_{\max} = 22$ ). En algún caso las ODF también fueron obtenidas mediante el programa MAUD. A partir de las ODF se dibujaron las figuras de polos directas como inversas, calculadas y representadas mediante programas escritos en Mathematica 7.0.

#### **4.1.8. Análisis de composición**

El contenido en O y C presente en las muestras se ha medido mediante absorción atómica en el rango infrarrojo usando los equipos LECO TC-500 y CS-200, respectivamente. El equipo LECO TC-500 también permitía medir el N por termoconductividad. La composición de las aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr se determinó por fluorescencia de rayos X.

### **4.2. Ensayos Mecánicos**

#### **4.2.1. Microdureza**

Después de cada etapa del procesado del material se midió la microdureza Vickers a fin de comprobar el efecto del procesado. Se ha utilizado un microdurómetro modelo Digital Microhardness Tester HVS-1000 con una punta de tipo Vickers aplicando una carga de 2,94 N durante 20 s. El valor de la microdureza para cada muestra se obtuvo promediando al menos 10 medidas. Para tener más precisión a la hora de medir los diámetros de la huella dejada por la punta, éstas se midieron utilizando el SEM o el microscopio óptico. El valor de la microdureza HV se obtiene de modo inmediato a partir de la expresión<sup>11</sup>:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d_1 \cdot d_2}$$

donde  $d_1$  y  $d_2$  son las longitudes de las diagonales, expresadas en mm, y  $P$  es la carga aplicada, expresada en kgf. A efectos de correlacionar la microdureza con la tensión de fluencia de los ensayos de tracción, el valor de la microdureza se ha expresado en MPa.

### 4.2.2. Módulo de Young

El módulo de Young de los materiales se determinó empleando la técnica de la frecuencia de resonancia en probetas con la geometría adecuada, utilizándose un equipo Grindo-Sonic. La técnica consiste en medir la frecuencia de resonancia del material tras una excitación puntual leve. Según la geometría y las dimensiones de la probeta se pueden medir distintos módulos elásticos del material: de flexión o de torsión. Una vez obtenida la frecuencia de resonancia, para probetas cilíndricas se calcula el módulo de Young aplicando la ecuación:

$$E = k \cdot \frac{\rho \cdot L^4}{d^2} \cdot f^2$$

donde  $L$  es la longitud de la probeta,  $d$  su diámetro,  $\rho$  la densidad del material,  $f$  la frecuencia de resonancia y  $k$  un factor de corrección que depende de  $d/L$  y del coeficiente de Poisson<sup>12</sup>.

Los valores de densidad para nuestros materiales se obtuvieron mediante medidas de picnometría empleando un equipo Ultrapycnometro 1000 de la marca Quantachrome.

### 4.2.3. Tracción

Se han realizado ensayos de tracción hasta fractura en los materiales en estado *as-prepared* y tras el procesado por ECAP, así como en probetas de referencia de CP-Ti 2. La forma y dimensiones de las probetas usadas para estos ensayos se muestran en el apéndice A. Los ensayos se han llevado a cabo en una máquina Shimadzu equipada con una célula de carga de 10 kN. La velocidad de deformación ha sido de 0,04 mm.min<sup>-1</sup>. Los ensayos en el rango de temperaturas 398-773 K se hicieron manteniendo las probetas bajo atmósfera de Ar fluyendo en el interior de un horno HTO-08 Maytec montado en la misma máquina. La elongación de las probetas se midió con un extensiómetro de contacto de alta temperatura (HT). A temperatura ambiente la elongación se midió con este mismo extensiómetro o con un sistema de video extensometría.

A partir de los datos de fuerza y desplazamiento obtenidos, una vez corregido el desplazamiento del travesaño en el caso de las medidas realizadas a temperatura, se han representado las gráficas de tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) verdaderas y se ha determinado el límite convencional de fluencia a 0,2 % de deformación plástica  $YS$ , o *yield strength*, la resistencia última UTS, o *tensile strength*, y la deformación última  $\epsilon_u$  y la de rotura  $\epsilon_r$ <sup>13,14</sup>.

### 4.3. Medidas de oxidación

La dispersión de óxidos en una matriz de titanio, empleada con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del material, también puede mejorar su resistencia a la oxidación. En el caso del  $Ti-Y_2O_3$  esto se investigó mediante medidas de termogravimetría, realizadas en el CENIM.

Para estas medidas, se emplearon discos de 10 mm de diámetro y 1.7 mm de espesor, cortados a partir de las probetas preparadas por P/M. Sus superficies fueron pulidas con lijas de SiC, hasta 1200 *grit*, y finalmente limpiadas con ultrasonidos y etanol. Las medidas se realizaron en aire seco (punto de rocío – 60 °C) a temperaturas entre 973 K y 1173 K. Mediante SEM se analizaron las superficies de cortes transversales de las probetas oxidadas. Se depositó una fina capa de oro sobre estas muestras mediante *sputtering* para evitar los problemas derivados de la baja conductividad de la capa superficial de óxido.

Las ganancias en masa medidas se ajustan a curvas del tipo

$$DW = k \cdot t^n$$

donde  $DW$  es la ganancia en peso por unidad de superficie,  $k$  es la constante de velocidad de oxidación,  $n$  es el exponente de velocidad y  $t$  el tiempo de exposición al aire<sup>15</sup>.



## 4.4. Referencias

- 
- 1 *J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 55, 192 (1993)*
  - 2 *The Rietveld method, Ed. por R.A. Young, IUCr Monographs on Crystallography 5, Oxford Science Publications (1993)*
  - 3 *ASTM E122-96 (2004)*
  - 4 *T. Allen, Powder Sampling and Particle Size Determination, Ed. Elsevier (2003)*
  - 5 *S. Zaefferer, JEOL News 39 (2004) 10-15*
  - 6 *R.A. Schwarzer, Review Paper, Micron. Vol 28, No.3 (1997) 249-265*
  - 7 *R.A. Schwarzer, Ultramicroscopy 67 (1997), 19-24*
  - 8 *D.P. Field, Ultramicroscopy 67 (1997), 1-9*
  - 9 *B. El-Dasher, A. Rollett, G. Rohrer, Understanding the TSL EBSP Data Collection System (pdf).*
  - 10 *F.Cruz, F. Caleyó, L. Fuentes, J. Palacios, Rev. Mexicana Fis. 44 (3) 222-230*
  - 11 *G.F. Vander Voort, Metallography: Principles and practice, Ed. ASM International (1999)*
  - 12 *S. Spinner, W.E. Tefft, Proceedings ASTM Vol. 61 (1961)*
  - 13 *G.E. Dieter en Mechanical Testing, 8, 20, ASM International Handbook (1989)*
  - 14 *W.F. Hosford en Tensile Testing, Ed. por Patricia Han, ASM International Handbook, 1 (1992)*
  - 15 *P.J. Haines et al, Thermal Methods of analysis: principles, applications and methods, Ed. Blakie Academic and Profesional (1995)*



## Capítulo 5 - Ti reforzado con $Y_2O_3$

Las propiedades mecánicas del titanio puro y de sus aleaciones de tipo  $\alpha$  dependen fuertemente de la temperatura. Por debajo de 300 K su comportamiento mecánico está controlado por el endurecimiento inducido por las impurezas en solución. A temperaturas superiores, el endurecimiento por impurezas decae rápidamente al aumentar la temperatura y las propiedades mecánicas son determinadas por la microestructura. Al ser en muchos casos la microestructura de estas aleaciones inestable, sus propiedades son fuertemente dependientes de la temperatura. Por lo tanto, para extender el campo de aplicación del titanio y de sus aleaciones de tipo  $\alpha$  se requiere el refinamiento y estabilización de su microestructura, a fin de retener una buena resistencia mecánica a altas temperaturas.

Una técnica para mejorar el comportamiento mecánico de los metales a altas temperaturas es la dispersión de óxidos de tierras raras en el material<sup>1,2,3,4,5,6</sup>. Las partículas de óxido anclan las dislocaciones endureciendo el material, y además permiten refinar su microestructura al inhibir el crecimiento de grano. También se ha reportado la mejora de las propiedades mecánicas del titanio tras el refinamiento de su microestructura usando la técnica de deformación plástica severa (SPD) de ECAP<sup>7,8,9,10,11,12,13</sup>. Sin embargo, esta mejora desaparece a temperaturas moderadamente altas,  $\sim 600$  K, debido a la inestabilidad de las nano-estructuras o estructuras de grano ultrafino (UFG) que se obtienen por esta técnica<sup>14,15</sup>. Una forma de estabilizar la estructura UFG y la resistencia sería mediante una dispersión de  $Y_2O_3$  que contribuyera simultáneamente al endurecimiento del material y a la inhibición del crecimiento de grano.

El objetivo del presente trabajo ha sido el de investigar las propiedades mecánicas del titanio reforzado con una dispersión de  $Y_2O_3$  y procesado por ECAP. Se espera refinar la microestructura mediante ECAP, y estabilizar esta estructura UFG e inhibir el crecimiento de grano con la dispersión de óxidos. El material se ha producido mediante una ruta pulvimetalúrgica (P/M) que es la habitual para fabricar aleaciones endurecidas por una dispersión de óxidos (ODS – *Oxide Dispersion Strengthened*). En el caso del titanio P/M este tipo de técnica puede tener el inconveniente de producir titanio ODS con unas propiedades mecánicas intrínsecamente malas debido a la porosidad residual, al alto contenido en impurezas y a otros parámetros del proceso que afectan a la microestructura final del material consolidado.

## 5.1. Procedimiento experimental

### 5.1.1. Producción del material

Se prepararon probetas de Titanio P/M conteniendo 0.6 wt %  $Y_2O_3$  a partir de un polvo de titanio de pureza 98.7 % y un tamaño medio de partículas de 8-11  $\mu m$ , y de polvo de  $Y_2O_3$  nanométrico de pureza 99.5 % y de tamaño de partículas por debajo de 30 nm. La composición del polvo de titanio se encuentra en la Tabla 5.1. El contenido en oxígeno es muy alto, tanto en el Ti puro como en el Ti-0,6 $Y_2O_3$ ; en este último el oxígeno y el itrio introducidos son de 0,128 % y 0,44 % en peso, respectivamente. Los polvos se mezclaron en una bote de polietileno sellado bajo atmósfera de argón en una mezcladora Turbular® durante 5 horas. El polvo mezclado se consolidó en tres etapas sucesivas:

1. Compresión isostática en frío. CIP, a 250 MPa durante 2 min, en moldes cilíndricos de silicona.
2. Sinterización en un vacío del orden de  $10^{-3}$  Pa a temperaturas comprendidas entre 1573 y 1700 K durante intervalos de tiempo entre 240 y 960 min.
3. Tratamiento final de HIP, a temperatura constante entre 1523 y 1750 K, bajo una presión de argón de 195 MPa y durante intervalos de tiempo de entre 120 y 240 min.

Material		C (%)	Fe (%)	Cr (%)	Al (%)	Y (%)	O (%)	N (%)	H (ppm)
Ti puro	fabricante	0,03	0,09	/	/	/			0,1
	medido	0,05	0,05	0,02	0,02		1,01	0,13	26,6
Ti-0,6% $Y_2O_3$	medido	0,03	0,02	0,01	0,03	0,44 *	0,95	0,12	18,1

Tabla 5.1: Impurezas del polvo de Titanio y del Ti-0,6% $Y_2O_3$  tras la consolidación.

\* Resultado semicuantitativo por fluorescencia de rayos X (FRX)

La variación de la temperatura y duración en las etapas 2 y 3 tenían como fin el de optimizar la densidad del material y su comportamiento. Las distintas condiciones empleadas para las etapas 2 y 3 están recogidas en la Tabla 5.2. El titanio sin  $Y_2O_3$ , como material de referencia, se preparó también siguiendo el mismo procedimiento.

Los intentos por fabricar el material partiendo de polvo de titanio esférico de mayor pureza, preparado por atomización en gas inerte, fracasaron. La morfología esférica del polvo impedía la compactación por CIP requiriendo un aleado mecánico para conseguirla. Sin embargo, las condiciones del aleado mecánico probadas daban un rendimiento de polvo molido extraordinariamente bajo al soldarse el titanio a las paredes del recipiente y a las bolas.

Material	Sinterizado		HIP			Cantidad de probetas
	Temperatura (K)	Tiempo (horas)	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Tiempo (horas)	
<b>S1</b>	1573	4	/			2
<b>S1H1</b>	1573	4	1523	195	2	4
<b>S2H2</b>	1598	4	1648	195	2	7
<b>S2H3</b>	1598	4	1648	195	4	4
<b>S3H2</b>	1598	16	1648	195	2	19
<b>S4H4</b>	1698	16	1748	195	2	3

Tabla 5.2: Temperatura y duración de los tratamientos de sinterización y HIP aplicados al material.

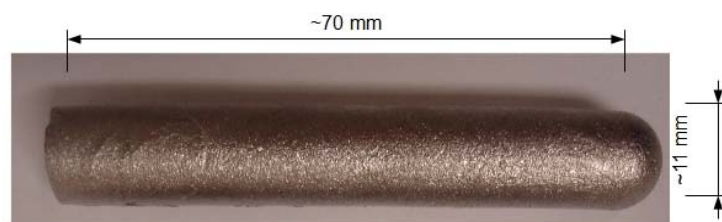


Figura 5.1: Muestra de Ti-0.6wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del sinterizado a 1500 K durante 960min

### 5.1.2. Procesado por ECAP

Después de la sinterización o del tratamiento de HIP (Fig. 5.1), las muestras fabricadas se mecanizaron para obtener probetas cilíndricas de 8 mm  $\varnothing \times$  70 mm para su ulterior procesamiento por ECAP. Tras el mecanizado las probetas se sometieron a un tratamiento térmico de relajación de tensiones durante 2 h a 773 K en alto vacío.

Las probetas se procesaron por ECAP en un dispositivo con un canal de 8 mm  $\varnothing$  y un ángulo entre los canales de  $2\phi=105^\circ$  y  $\Psi \cong 0$ , por lo que se produce en cada pasada una deformación equivalente de 0,89<sup>16</sup>. Para el procesamiento por ECAP la matriz se mantuvo a una temperatura constante de entre 853 y 898 K y se controlaron tanto la fuerza aplicada para pasar la probeta como el aspecto de la superficie de las probetas y de la posible presencia de grietas al salir del dispositivo (ver Fig. 5.2). La formación de grietas depende críticamente de las condiciones de sinterización según revelan las Figs. 5.2A y B. Las muestras consolidadas bajo las condiciones S3H2 resistían 4 pasadas de ECAP a 853 K a altas velocidades. Sin embargo, las restantes muestras consolidadas bajo distintas condiciones presentaban grietas macroscópicas más o menos superficiales después de la primera pasada de ECAP. La prolongación de 4 h a 16h del tratamiento de sinterización a 1598 K en vacío parece evitar la formación de grietas. Los parámetros del procesamiento por ECAP para las diferentes probetas se muestran en la Tabla 5.3. Se varió la velocidad de extrusión durante la primera pasada de cada probeta, siendo ésta de entre 2,5 y 5 mm.min<sup>-1</sup>. En el caso de las probetas preparadas por la ruta S3H2, al ser positiva su respuesta al procesamiento, se probó, en pasadas posteriores, subir la velocidad de extrusión hasta 90 mm.min<sup>-1</sup>. El uso de velocidades de extrusión más altas, en caso de no generar grietas, favorece el refinamiento de la microestructura del material procesado al

limitar el crecimiento de grano durante el procesado. Sin embargo, la microestructura resultante puede ser más inestable.



Figura 5.2: A) y B) Aspecto de las probetas después de procesado ECAP. A) Probetas consolidadas mediante el tratamiento S2H3 después de 1 pasada de ECAP; B) Probetas consolidadas mediante el tratamiento S3H2 después de 1, 2, 3 y 4 pasadas de ECAP siguiendo la ruta B<sub>A</sub>.

Material	Nº máximo de pasadas	Velocidades (mm.min <sup>-1</sup> )	Rango de temperaturas (K)	Rutas	Formación de grietas después de 1 o 2 pasadas
S1	1	4 / 5	853 - 888	/	NO
S1H1	2	2,5 / 5	848 - 883	B <sub>C</sub>	SI / NO
S2H2	2	3,5 / 5	853 - 888	B <sub>C</sub>	SI / NO
S2H3	1	5	858 - 863	/	SI
S3H2	4	5 / 90	858 - 863	A, B <sub>A</sub> , B <sub>C</sub> , C	NO
S4H4	1	5	858	/	SI

Tabla 5.3: Parámetros del procesado ECAP aplicados en los experimentos con muestras de Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas bajo las condiciones descritas en la Tabla 5.1.

Tras el procesado se compararon los trabajos realizados por la fuerza aplicada al punzon durante los procesados ECAP a distintas velocidades de extrusión para una temperatura de extrusión constante de ~865 K. En el caso de los materiales S1 y S1H1 mínimos cambios en la velocidad modificaban de manera significativa la presión a aplicar para conseguir la extrusión, pasando de 506 MPa a 430 MPa y de 352 a 444 MPa al bajar la velocidad de 5 a 4 mm.min<sup>-1</sup> y de 5 a 2,5 mm.min<sup>-1</sup> para S1 y S1H1, respectivamente. En el caso del material S3H2 las barras pudieron ser procesadas a velocidades de 5 y 90 mm.min<sup>-1</sup> sin afectar la presión de extrusión. Fuera cual fuese la ruta empleada, y hasta 4 pasadas, la presión se encontraba entorno a  $575 \pm 50$  MPa. La diferencia de

comportamiento de los materiales puede deberse a las condiciones de sinterizado: S1 y S1H1, sinterizados a más bajas temperaturas y, por tanto, teniendo una mayor porosidad, presentaban más dispersión en el comportamiento que S3H2, más denso.

En la Fig. 5.3 se puede apreciar la evolución de los trabajos de deformación  $W_D$  y de llegada a carga  $W_{HC}$ , en función de la ruta empleada y del número de pasadas, para el material S3H2, procesado a  $\sim 865$  K y a  $90 \text{ mm.min}^{-1}$ . Para las rutas  $B_C$  y A el trabajo  $W_{HC}$  no aumenta con el número de pasadas, quedándose en un valor medio de  $0,369 \pm 0,004$  y  $0,38 \pm 0,01 \text{ GJ.m}^{-3}$ , respectivamente. Sin embargo cuando el material se deforma por la ruta  $B_C$  el trabajo  $W_D$  parece aumentar con el número de pasadas, mientras que con la ruta A ese trabajo conserva el mismo valor, muy parecido al  $W_{HC}$ . Cuando se procesa el material por las rutas  $B_A$  y C, los valores  $W_D$  y  $W_{HC}$  no son tan constantes, y los resultados no muestran una evolución clara con el número de pasadas. A excepción de la ruta  $B_C$ , en las otras rutas los trabajos  $W_D$  y  $W_{HC}$  son muy parecidos. Por otra parte, el trabajo de fricción  $W_F$  se queda muy por debajo de los trabajos  $W_D$  y  $W_{HC}$ , con valores del orden de  $\sim 6 \text{ MJ.m}^{-3}$ , para cualquier ruta empleada.

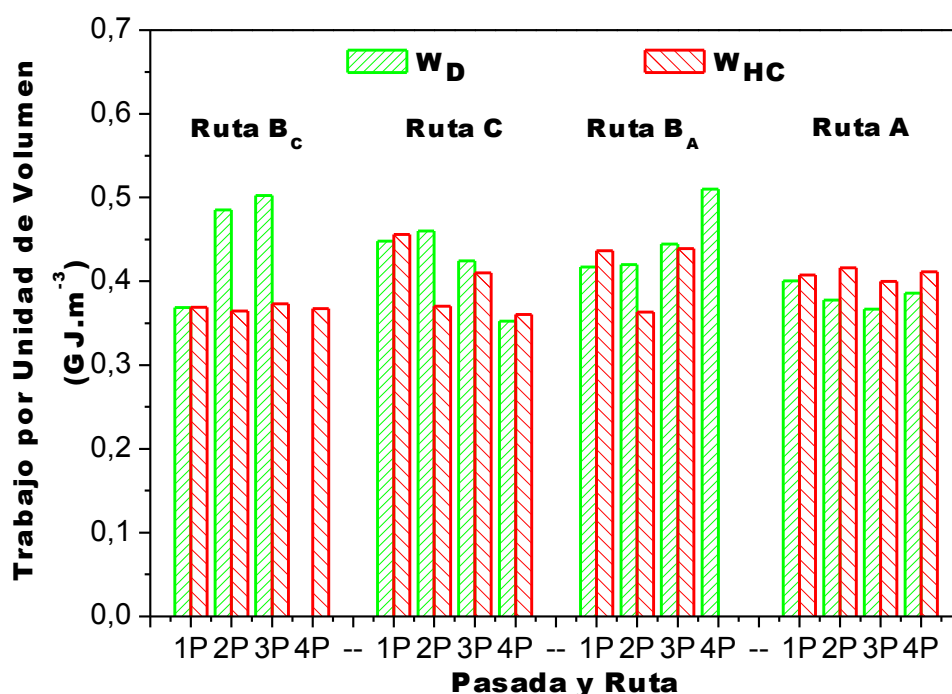


Figura 5.3: Trabajos de deformación  $W_D$  y de llegada a carga  $W_{HC}$  para el material S3H2, procesado a  $\sim 865$  K y  $90 \text{ mm.min}^{-1}$ , en función de la ruta empleada y del número de pasadas.



### 5.1.3. Ensayos de tracción

Para los ensayos de tracción se probaron dos tipos de probetas: cilíndricas y planas. La forma y dimensiones de estas probetas se encuentran en el apéndice A1. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, 373 K, 473 K, 573 K y 737 K manteniendo una velocidad de desplazamiento constante de  $0.04 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 5.2. Resultados

### 5.2.1. Densidad y microestructura

Con las condiciones de sinterizado empleadas (Tabla 5.1) se obtuvo un material con unas densidades relativas comprendidas entre 95 y 97 % de la teórica. Al comparar las densidades medidas en el ultra-picnómetro de He con las medidas por inmersión en agua, se constató que la porosidad residual era porosidad cerrada, lo que indicaba que el procesado por HIP densificaba y mejoraba el material. La ausencia de porosidad abierta también se confirmó por SEM. En la Fig. 5.4 se puede apreciar como en las probetas la capa superficial de espesor comprendido entre 100-200  $\mu\text{m}$  está totalmente libre de porosidad, mientras la parte interna presenta todavía porosidad residual. Parte de esta porosidad se elimina durante el tratamiento de HIP, como puede apreciarse en la Fig. 5.5, donde se muestra el efecto de las distintas etapas de producción y procesado ECAP sobre la densidad del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M. En esta figura también se aprecia, a partir del ciclo S2H2, como el tratamiento de HIP permite aumentar la densidad del material. Además, para el material S3H2 se pudo apreciar como las pasadas por ECAP permitían mejorar sensiblemente la densidad, hasta llegar a una densidad muy próxima a la teórica.

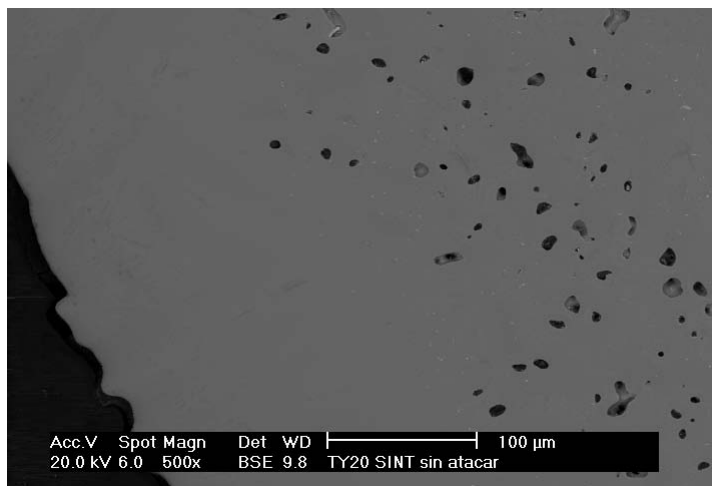


Figura 5.4: Imagen SEM de una muestra de  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M sinterizado a 1598 K durante 4 h (corte transversal).

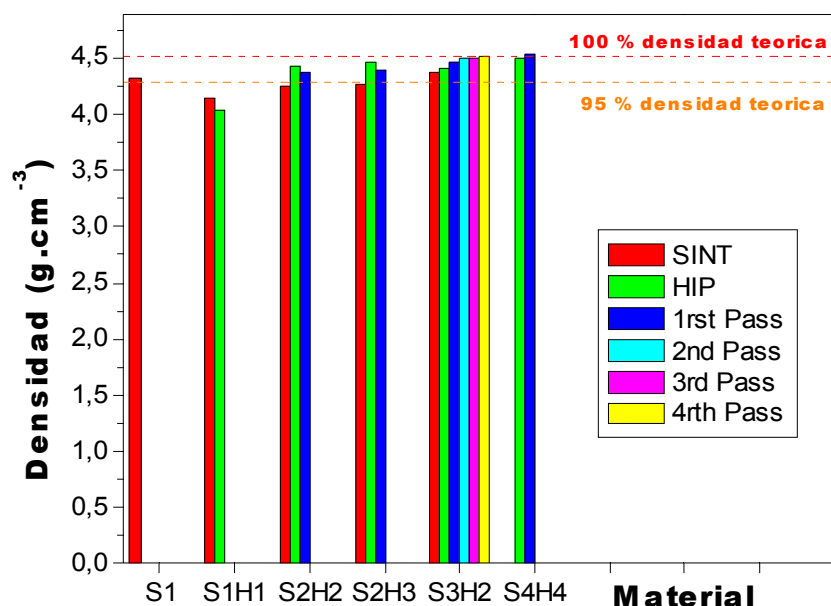


Figura 5.5: Efecto de las condiciones del procesado sobre la densidad de las muestras de  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M.

Después del sinterizado, el material exhibe una estructura de granos equiaxiales de tamaño medio de entre 40 y 50  $\mu m$  (Fig. 5.6A), siendo mayor cuanto más alta es la temperatura o mayor es la duración del tratamiento de sinterizado. El tratamiento HIP transforma esta estructura en una microestructura acicular, originada por la transformación alotrópica inducida por el enfriamiento rápido del material en la última etapa del tratamiento HIP, según se muestra en la Fig. 5.6B. La razón longitud/espesor de los granos aciculares es de 5:1, con una longitud media de  $\sim 150 \mu m$ . En las micrográficas

realizadas por SEM (Fig. 5.7) se distinguen también partículas de  $Y_2O_3$ , de tamaño del orden de 1 micra (puntos blancos), superior a lo esperado, así como algún poro residual en el caso del material sinterizado (Fig. 5.7A). Esta porosidad desaparece casi del todo tras el tratamiento HIP (Fig. 5.7B).

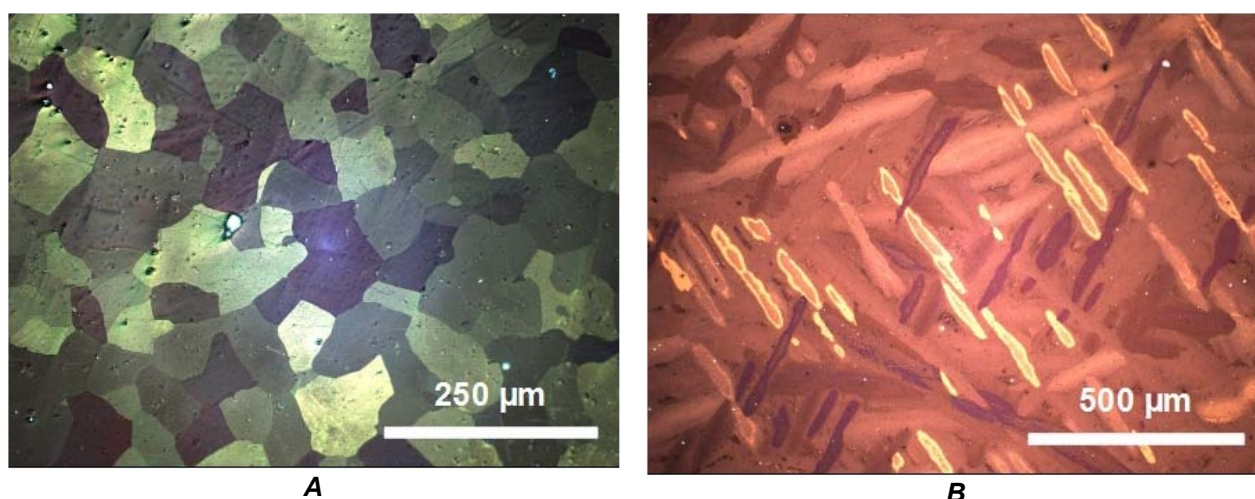


Figura 5.6: Micrografías ópticas de Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M. A) sinterizado a 1598 K durante 16 h, y B) después del tratamiento de HIP a 1648 K

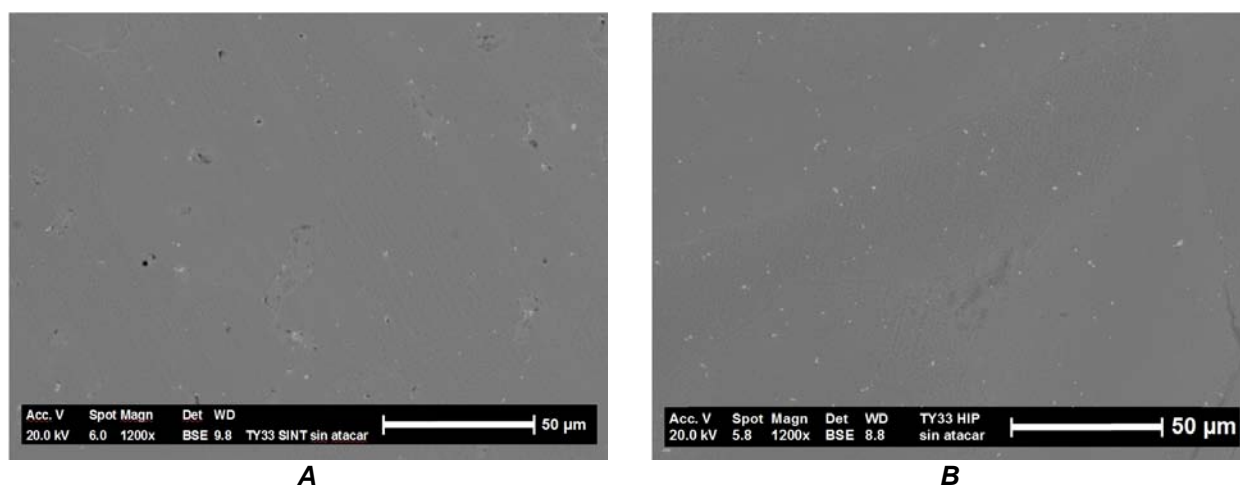


Figura 5.7: Micrografías de microscopía electrónica de barrido de Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M. A) sinterizado a 1598 K durante 16 h, y B) después del tratamiento de HIP a 1648 K

Las microestructuras del material deformado por 1 y 4 pasadas (ruta B<sub>C</sub>) de ECAP se muestran en la Figs. 5.8. Tras una única pasada de ECAP, la microestructura acicular se transforma en una estructura de grandes granos elongados con bandas de deformación (Figs. 5.8A y B); también se observa la presencia de maclas de deformación.

Estos granos elongados presentaban una sub-estructura de subgranos, como se puede ver en la Fig. 5.8A. En esta misma figura, correspondiente a una observación en el plano longitudinal (plano Y), las microestructuras observadas están elongadas en la dirección de cizalladura, i.e. con una inclinación de  $\sim 33^\circ$  respecto al eje de extrusión X.

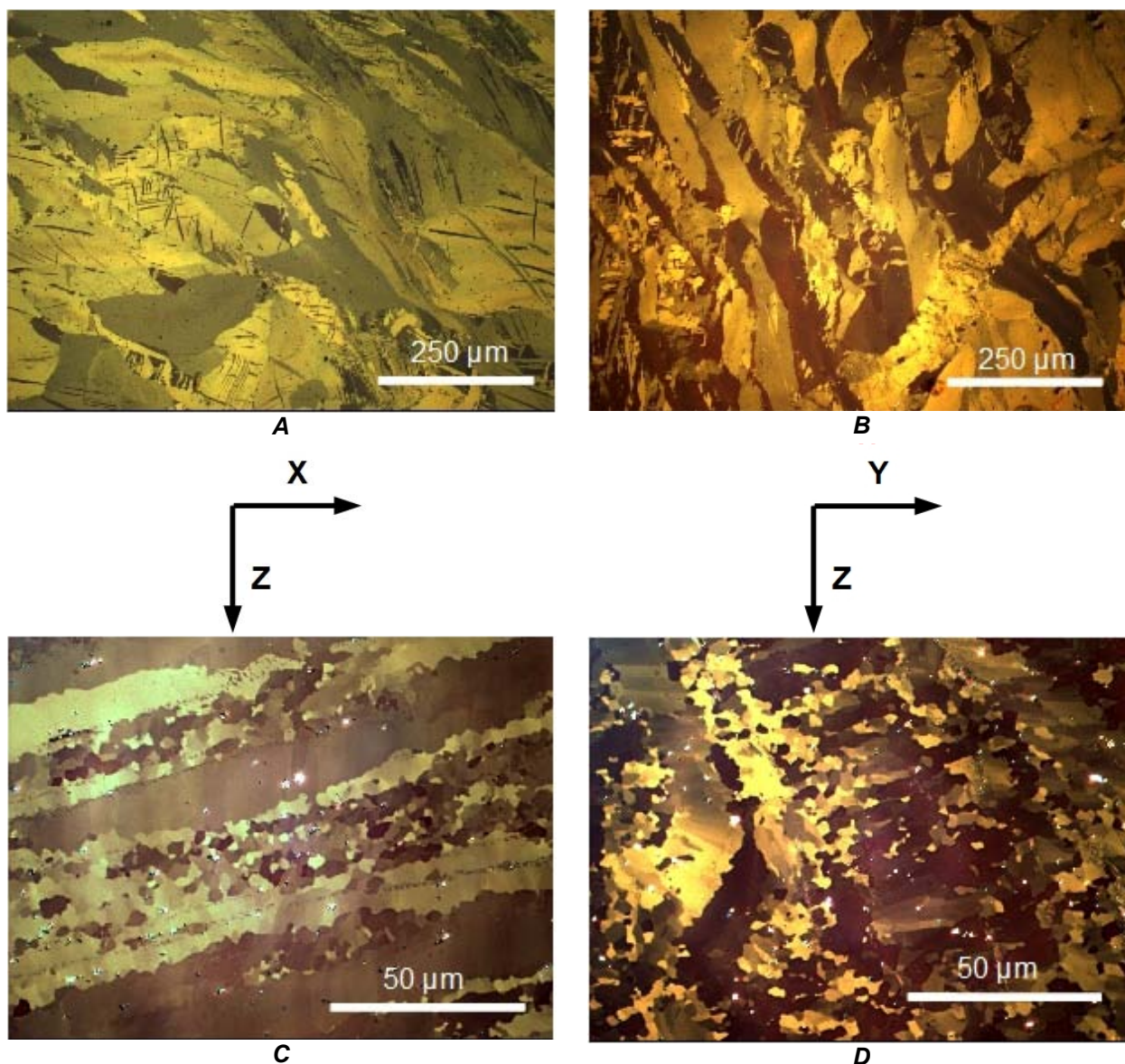


Figura 5.8: Estructura de deformación del  $\text{Ti-0,6Y}_2\text{O}_3$  procesado por ECAP. A) y B) tras 1 pasada en A) plano longitudinal y B) plano transversal. C) y D) después de 4 pasadas siguiendo la ruta  $B_c$ , C) plano longitudinal y D) plano transversal.

Tras 4 pasadas, se formaban extensas zonas con pequeños granos equiaxiales intercaladas entre las bandas de subgranos, como puede observarse en la Fig. 5.8C y D. Mientras en el plano longitudinal (Fig. 5.8C) estas zonas se orientan en bandas con una



inclinación de  $\sim 16^\circ$  respecto al eje de extrusión X, en el plano transversal (Fig. 5.8D) estas mismas zonas no parecen orientarse de manera clara respecto a los ejes del procesado.

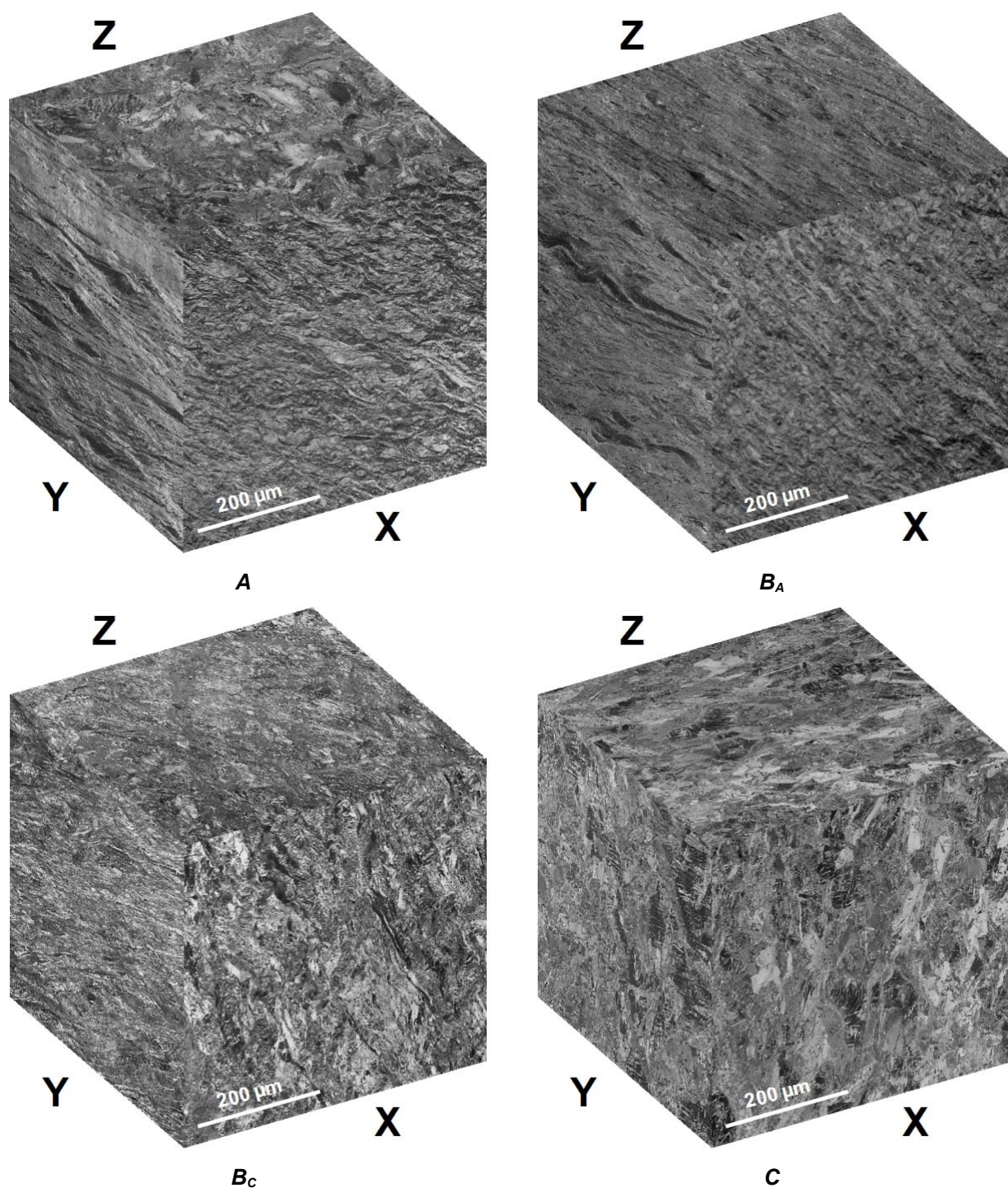


Figura 5.9: Estructura de deformación sobre los planos X, Y y Z para Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 4 pasadas ECAP siguiendo las rutas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> y C (de izquierda a derecha, de arriba a bajo).

Una vista general de la estructura de deformación del material después de 4 pasadas mediante las distintas rutas empleadas se muestra en la Fig. 5.9. Es evidente al ver las figuras que existe una clara textura en el material obtenido mediante las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>. En el caso de la ruta C las microestructuras son relativamente homogéneas, y no parecen presentar una textura metalográfica evidente. Las texturas se analizarán mas adelante.

En las Figs. 5.10 se muestran imágenes de SEM correspondientes a una vista general de la estructura de deformación y la distribución de las partículas más grandes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material deformado mediante 1 y 4 pasadas. Estas partículas están distribuidas homogéneamente en el material tras el procesado. En algunas imágenes se aprecia como algunas de las partículas más grandes parecen haberse fragmentado en el proceso, orientándose las partículas finas en paralelo a las bandas de deformación (Fig. 5.10C).

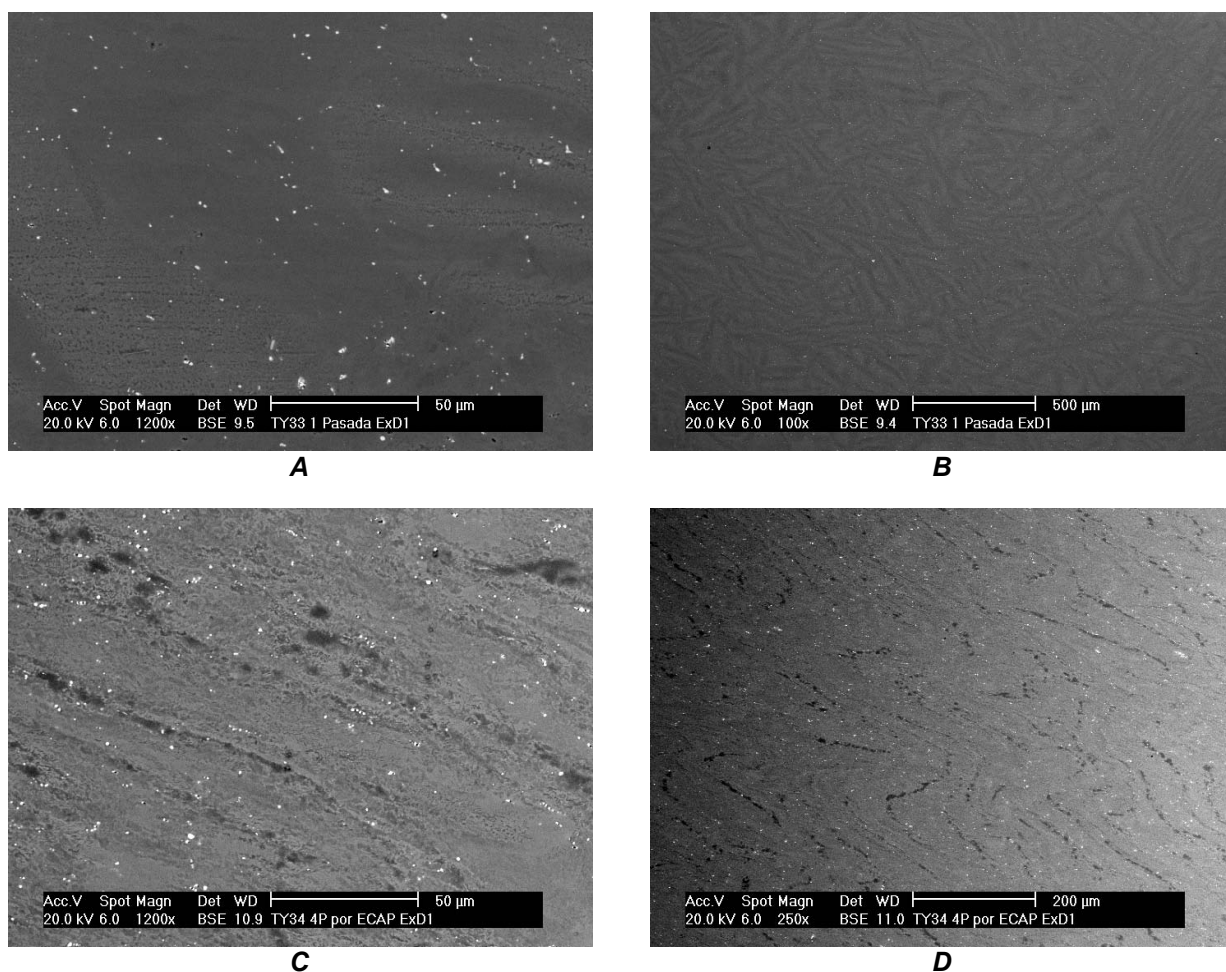


Figura 5.10: Imágenes SEM de Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras ECAP, plano Y. A y B) 1 pasada; C y D) 4 pasadas

Las observaciones mediante TEM muestran el mecanismo de refinamiento de grano asociado al procesado ECAP, como lo revelan las Figs. 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14. El efecto de la primera pasada sobre la microestructura del material en condiciones *as-HIP* se muestra en la Fig. 5.11. La estructura formada por grande granos libres de dislocaciones se transforma en una subestructura de grandes subgranos conteniendo una gran densidad de dislocaciones. En algunos casos se puede apreciar la formación de paredes de dislocaciones dando origen a subfronteras de granos, según se muestra en la Fig. 5.11C. Estas paredes de dislocaciones, o fronteras de dislocaciones incidentales (IDBs, *incidental dislocations boundaries*), causan la subdivisión de los granos deformados. Se forman por interacción mutua y redistribución de las dislocaciones en el interior de los granos a medida que la deformación acumulada en el material aumenta, según se pone de manifiesto en las Fig. 5.12A y B para una muestra después de 2 pasadas de ECAP. Este resultado está de acuerdo con el modelo de Hansen de subdivisión del grano<sup>17</sup>. La microestructura inducida por la segunda pasada vía la ruta B no resultó ser homogénea como se puede observar en las micrografías mostradas en la Fig. 5.12. En algunas zonas los granos eran equiaxiales y muy pequeños, con tamaños del orden de 1  $\mu m$  e inferiores. En estas micrografías se puede observar que la dispersión de partículas de  $Y_2O_3$  no es uniforme en toda la matriz y el tamaño de partículas es relativamente grande: entre 0,5 y 1  $\mu m$ .

Las microestructuras del material deformado mediante 3 y 4 pasadas se muestran en las Figs. 5.13 y 5.14. Se puede observar que el grado de refinamiento en las zonas de microestructura equiaxial no progresa significativamente después de la segunda pasada. Pero la extensión de estas zonas aumenta con el número de pasadas produciéndose la homogeneización de la microestructura. En las imágenes 5.14B y C se aprecia cómo los subgranos formados por la subdivisión de un grano elongado se desorientan mutuamente aumentando el ángulo de la subfrontera pero manteniendo las subfronteras casi normales al eje inicial del grano, es decir manteniendo una estructura de “caña de bambú” (bamboo grain structure).

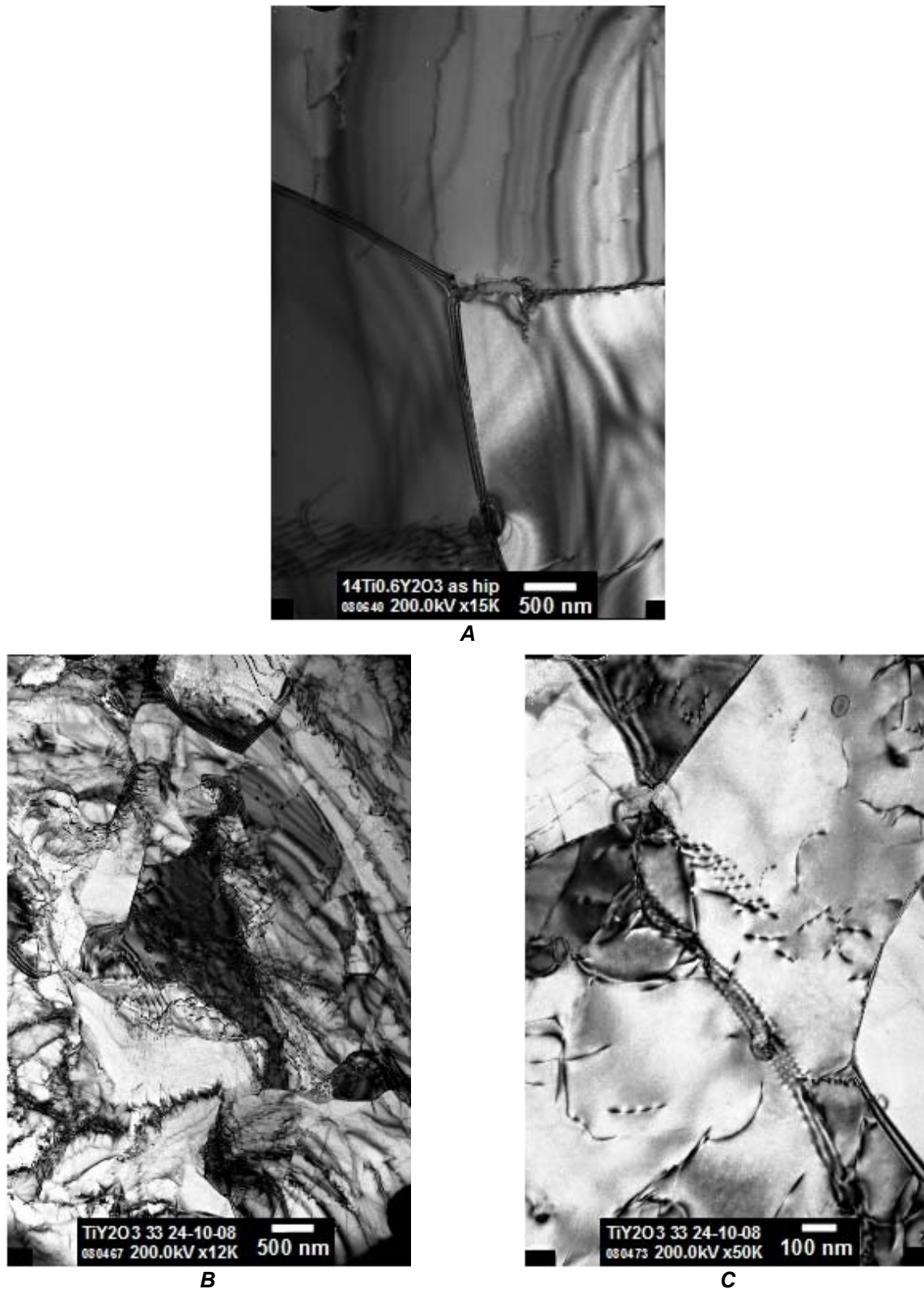


Figura 5.11: Efecto de una pasada de ECAP sobre la microestructura del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M. A) Material en condiciones "as HIP", B y C) después de la primera pasada por ECAP a 853 K y 5 mm.min<sup>-1</sup>



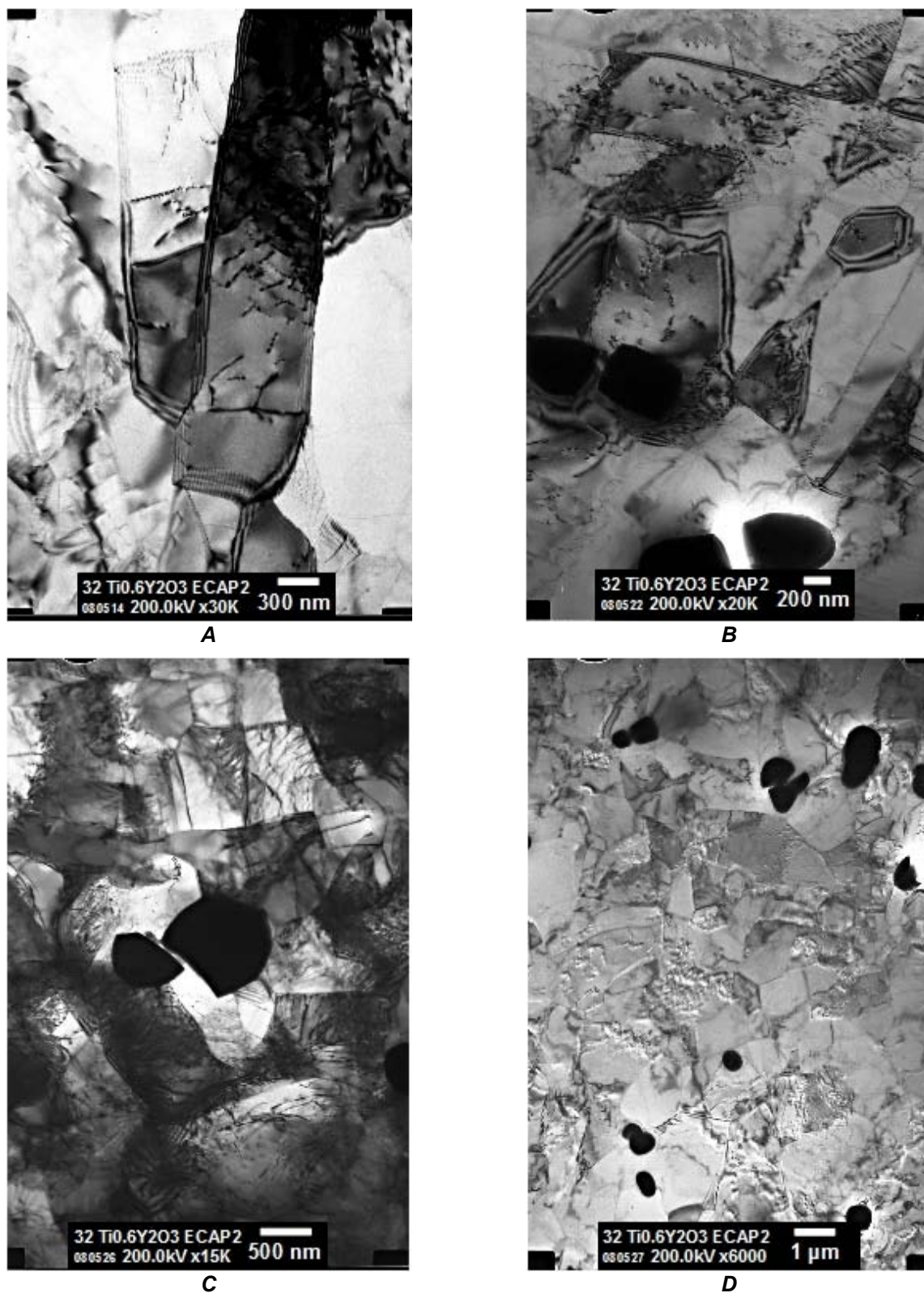


Figura 5.12: Microestructura del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras 2 pasadas por ECAP a 858 K y 5 mm·min<sup>-1</sup>, vía la ruta B

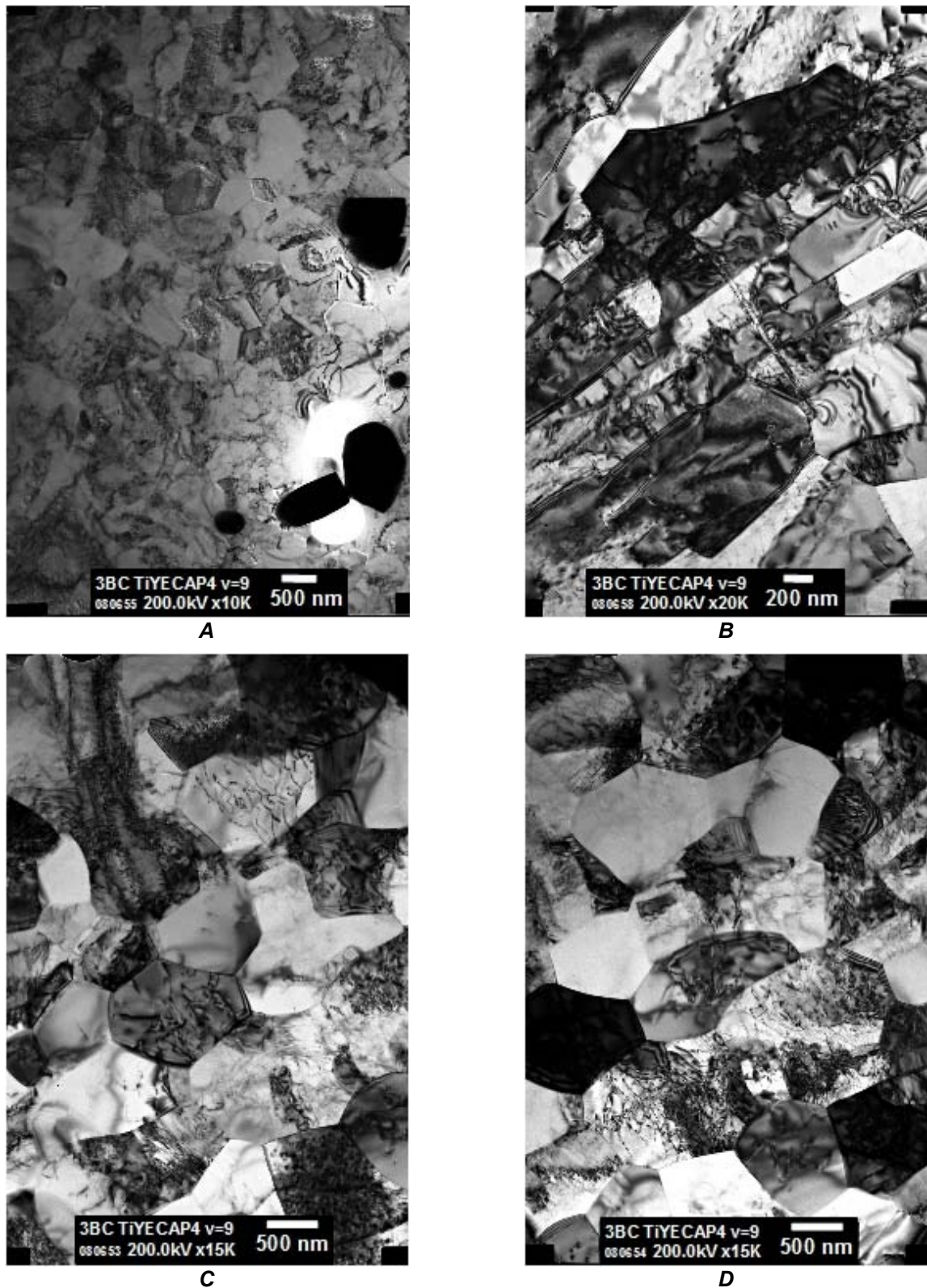
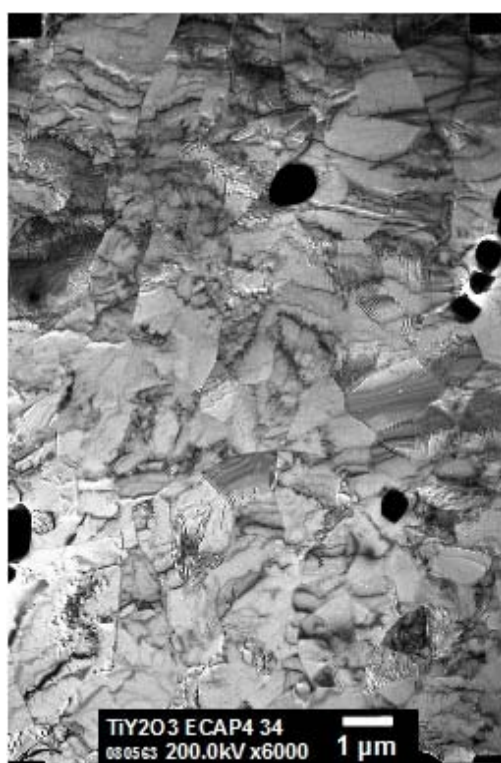


Figura 5.13: Microestructura del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M después de 3 pasadas por ECAP a 858 K y 5 mm·min<sup>-1</sup>, vía la ruta Bc. Las imágenes C) y D) son de la misma zona, tomadas en distintas condiciones de difracción para revelar la estructura de subgranos.





A



B



C

Figura 5.14: Microestructura del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M después de 4 pasadas por ECAP a 858 K y 5 mm.min<sup>-1</sup>, vía la ruta B<sub>c</sub>.

Las Figs. 5.15 muestran la distribución de los tamaños de grano medido en  $\text{Ti}_{0.6}\text{Y}_{2.0}\text{O}_3$  P/M en distintas etapas de su procesado. La reducción del tamaño de grano por efecto del ECAP es evidente, como puede apreciarse por el cambio de escala en los gráficos. Sin embargo, se debe advertir que la distribución de tamaños reflejada en la Fig. 5.15B para las muestras procesadas por ECAP ha sido determinada a partir de imágenes de TEM correspondientes a zonas donde la microestructura era más homogénea.

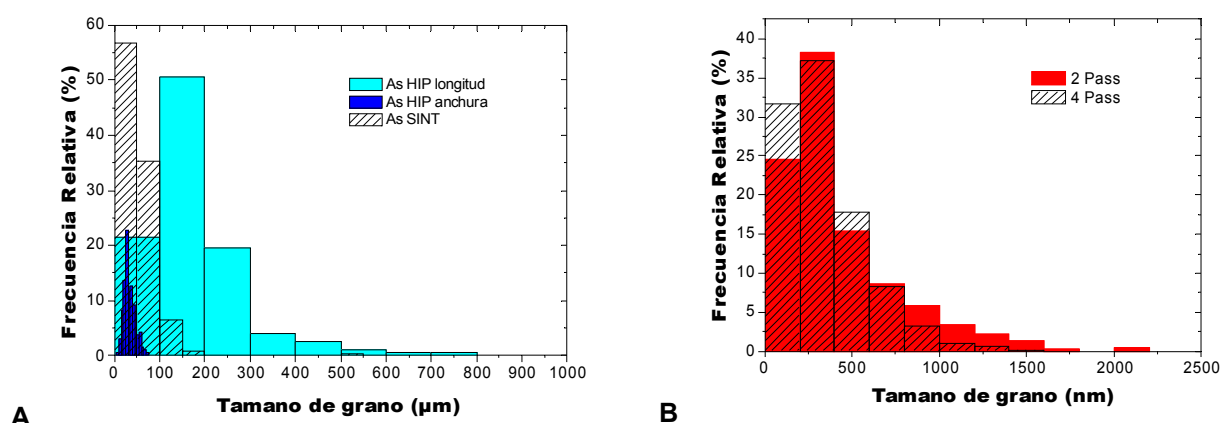


Figura 5.15: Distribución de tamaños de grano en  $\text{Ti}_{0.6}\text{Y}_{2.0}\text{O}_3$  P/M en distintas etapas de su procesado. A) material sinterizado y en estado "as HIP"; B) deformado mediante ECAP a 853 K.

## 5.2.2. Propiedades mecánicas

### Módulo elástico y microdureza Vickers

Las medidas del módulo de Young se reflejan en la Fig. 5.16. Las primeras observaciones indican que cuanto más alta es la temperatura y la duración de los tratamientos de sinterizado más alto es el módulo de Young. Esta evolución va en el mismo sentido que lo observado sobre los tamaños de grano. De otra parte, puede observarse que en el caso de las probetas preparadas por la ruta de producción S3H2 el módulo de Young es muy estable, siendo de un valor de  $\sim 130$  GPa. Las probetas preparadas por esta ruta fueron además las únicas que pudieron ser procesadas hasta 4 veces por ECAP.

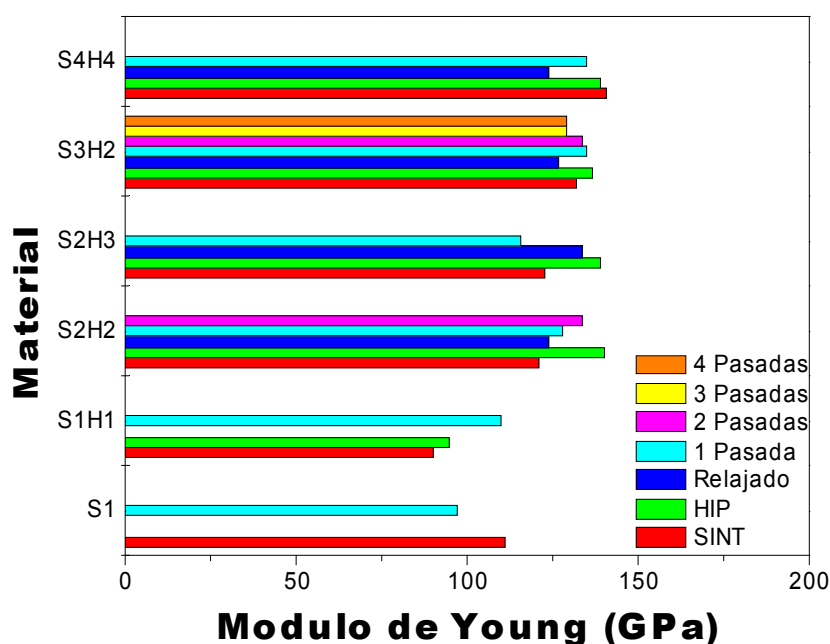


Figura 5.16: Evolución del modulo de Young entre cada etapa de producción y procesado

En la Fig. 5.17 se muestra el efecto del procesado ECAP en la microdureza en función de las etapas de producción y procesado, en los planos transversales (YZ) y longitudinales (XY). Una simple pasada de ECAP producía un ligero descenso de la microdureza medida en el plano transversal de la probeta respecto al valor medido en el material en estado *as-HIP*. Sin embargo el número de pasadas no altera significativamente el valor de la microdureza, quedándose alrededor de 3800 MPa, con una dispersión del entre 300 y 600 MPa en función del número de pasadas.

Después de una pasada por ECAP, los valores de microdureza obtenidos a partir de indentaciones realizadas en el plano longitudinal de las probetas resultaron ser iguales a los medidos en el plano transversal. Sin embargo después de más de 2 pasadas los valores en el plano transversal resultaban ligeramente inferiores a los del plano longitudinal, de 11 a 13 % de los valores absolutos. Esto sugiere que el procesado ECAP induce alguna textura cristalográfica en las probetas procesadas.

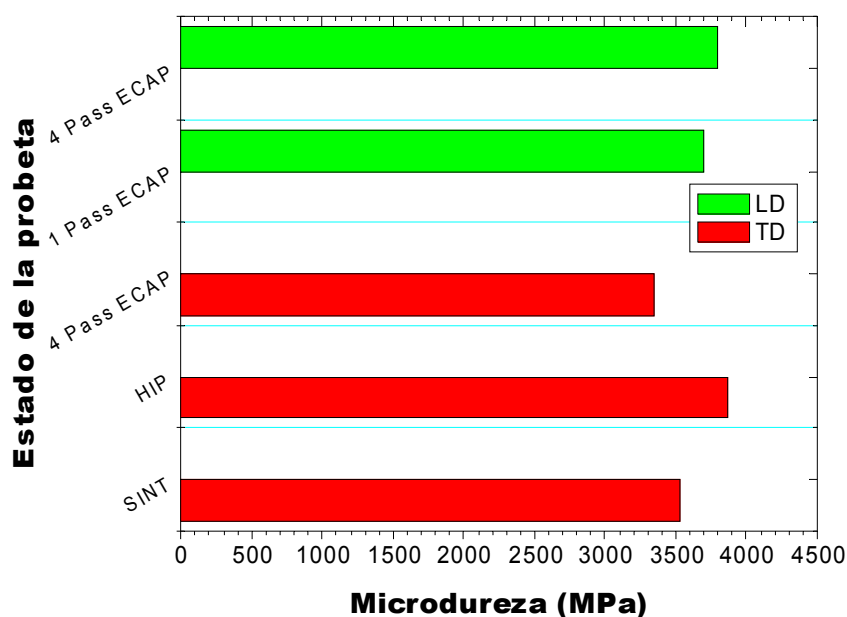


Figura 5.17: Evolución de la microdureza Vickers en Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M en función de las etapas de producción y procesado (LD medidas en el plano longitudinal (XY), TD en el transversal (YZ))

### Comportamiento mecánico en función de la temperatura

El efecto de 1 pasada de ECAP en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de las muestras de Ti P/M sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestra en la Fig. 5.18, preparados con el tratamiento de sinterizado S1H1. El material es completamente frágil a  $T < 573$  K, pues se rompe sin experimentar deformación plástica. Sin embargo, tras la primera pasada de ECAP adquiere ductilidad a 473 K. A esta temperatura las muestras se rompen con una deformación total de  $\epsilon \approx 25$  % sin mostrar localización de flujo plástico (no hay entalla). Para  $T \leq 373$  K el material después de la primera pasada de ECAP sigue siendo frágil.

El Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M en estado as-HIP muestra unas características  $\sigma$ - $\epsilon$  similares a la del correspondiente material sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: el material es frágil por debajo de 473 K, y presenta una ductilidad limitada a temperaturas superiores. Después de la primera pasada de ECAP sus propiedades mecánicas son similares a las del Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, salvo a  $T=773$  K donde la resistencia mecánica (UTS) en alguna muestra llegó hasta 270 MPa frente a 160 MPa para Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

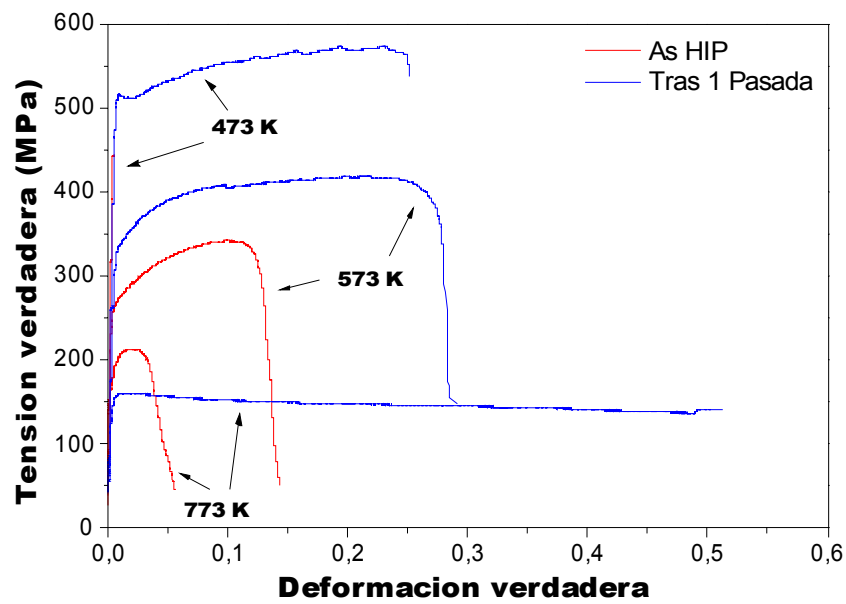


Figura 5.18: Efecto de la temperatura de ensayo sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del Ti P/M sin  $Y_2O_3$  S1H1, en estado "as-HIP" y tras una pasada de ECAP

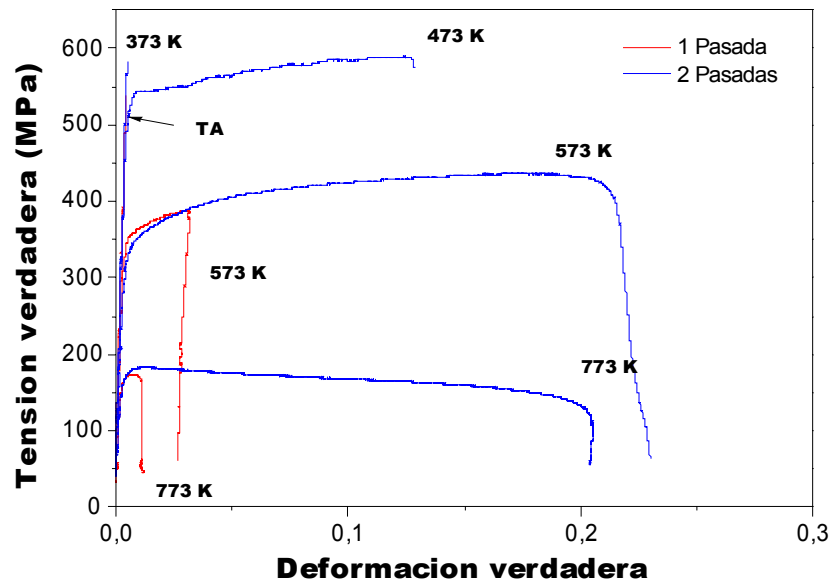


Figura 5.19: Efecto de la segunda pasada de ECAP sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de Ti 0.6 $Y_2O_3$  P/M S3H2.

La segunda pasada de ECAP produce un cambio cualitativo en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  como puede apreciarse en la Fig. 5.19, para una probeta del material S2H3 procesada vía la ruta B<sub>c</sub> a una velocidad de extrusión de 5 mm.min<sup>-1</sup>. El material se hace dúctil a temperaturas superiores a 373 K, siendo las elongaciones a fractura altas.

El efecto de la ruta de ECAP sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  para Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S3H2 procesado por cuatro pasadas a una velocidad de extrusión alta de 90 mm.min<sup>-1</sup> se muestra en la Fig. 5.21. La ruta parece tener efecto sobre la ductilidad para temperaturas inferiores a 573 K; las muestras deformadas según la ruta B<sub>A</sub> tienen mejor comportamiento mecánico y mejor ductilidad para T ≤ 473 K. La ruta C parece inducir el peor comportamiento mecánico. No obstante, todas las muestras después de 4 pasadas de ECAP tienen la misma resistencia mecánica (UTS) a 773K, independientemente de la ruta, aunque la elongación a fractura es significativamente mayor en el caso de las rutas A y B<sub>C</sub>, según puede apreciarse en la Fig. 5.20, donde se muestra el aspecto de las probetas tras los ensayos de tracción. A 773 K la fractura aparece tras alcanzar elongaciones de al menos ~ 50% (Fig. 5.20), siendo la UTS de ~150 MPa independientemente de la ruta. Es importante destacar que a temperaturas de ensayo inferiores a 773 K las probetas se rompen prácticamente sin entalla, es decir, sin localización de flujo plástico.

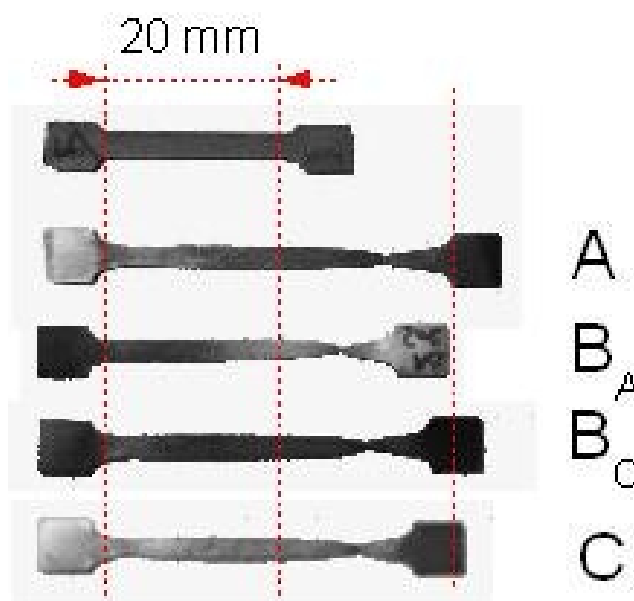


Figura 5.20: Probetas de Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M deformadas a 773 K, después de ser procesadas por 4 pasadas de ECAP siguiendo distintas rutas.



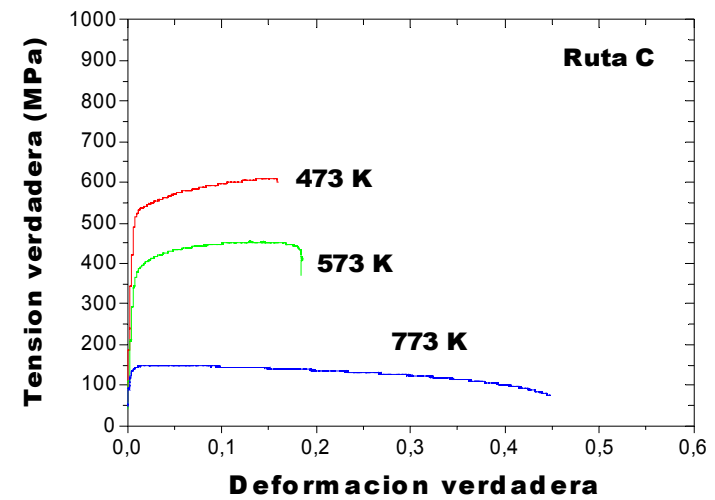
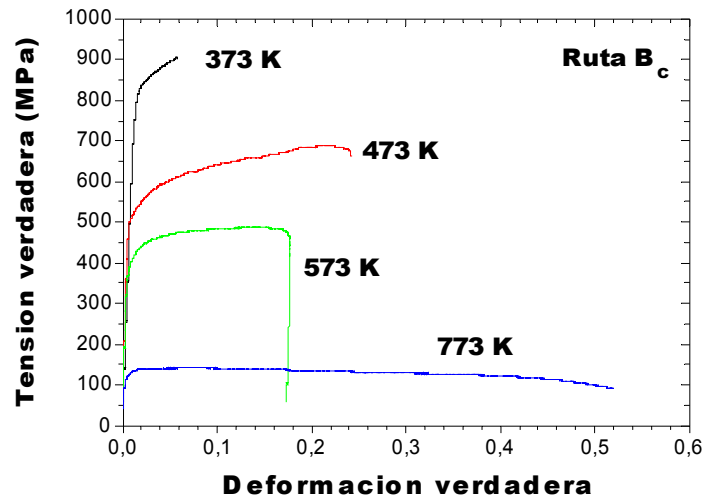
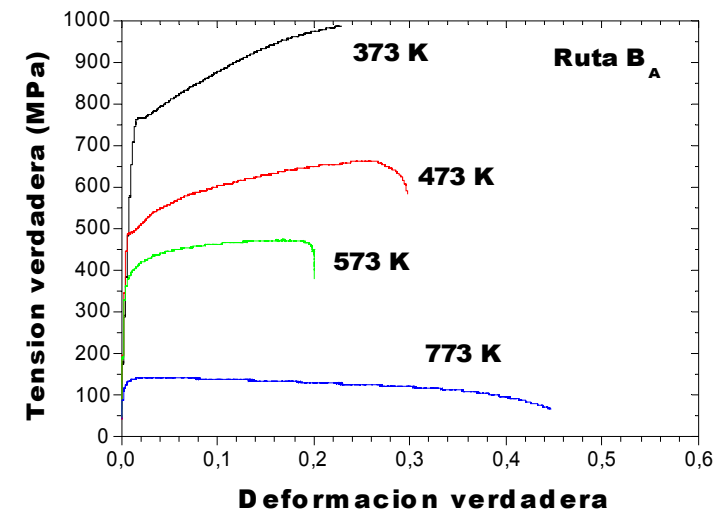
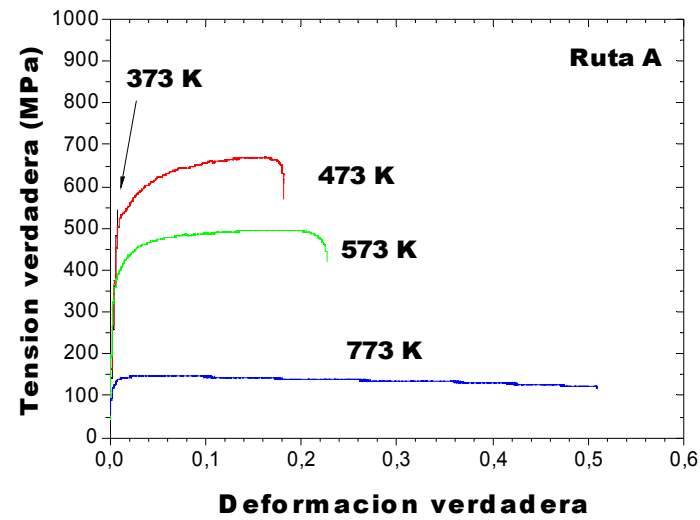


Figura 5.21: Efecto de 4 pasadas de ECAP sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del material Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M S3H2 para las distintas rutas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> y C.

Para comprobar si el buen comportamiento mecánico de las muestras procesadas por ECAP respondía a un efecto directo del procesado y no a una modificación de la microestructura durante el calentamiento de la muestra y a su ensayo a temperatura, se ensayaron a temperatura ambiente muestras procesadas por ECAP después de ser recocidas durante 2 h a 373 K y 473 K. Estas muestras se rompían sin deformación plástica.

### Características de la fractura

La fractografía del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M procesado por ECAP se muestra en las Figs. 5.22, 5.23 y 5.24. El comportamiento frágil del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M a temperatura ambiente es debido a *cleavage* transgranular en los granos grandes que aún quedan después del procesado por ECAP. La Fig. 5.22A muestra este modo de fractura en las bandas alargadas de subgranos que se forman después de la primera pasada de ECAP. Es importante señalar que en las fronteras entre estas bandas de subgranos, indicadas en la Fig. 5.22A, se han formado *dimples* muy pequeños asociados a partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de de las muestras pasadas 4 veces por ECAP, la fractura a temperatura ambiente sigue estando controlada por el *cleavage* transgranular, a pesar de tener una mayor formación de *dimples* en muchas zonas de la superficie de fractura, como puede apreciarse en la Fig. 5.24A. No obstante hay que notar que no se observaron bandas alargadas de subgranos en estas probetas, y que los *dimples* parecen estar distribuidas de manera aleatoria.

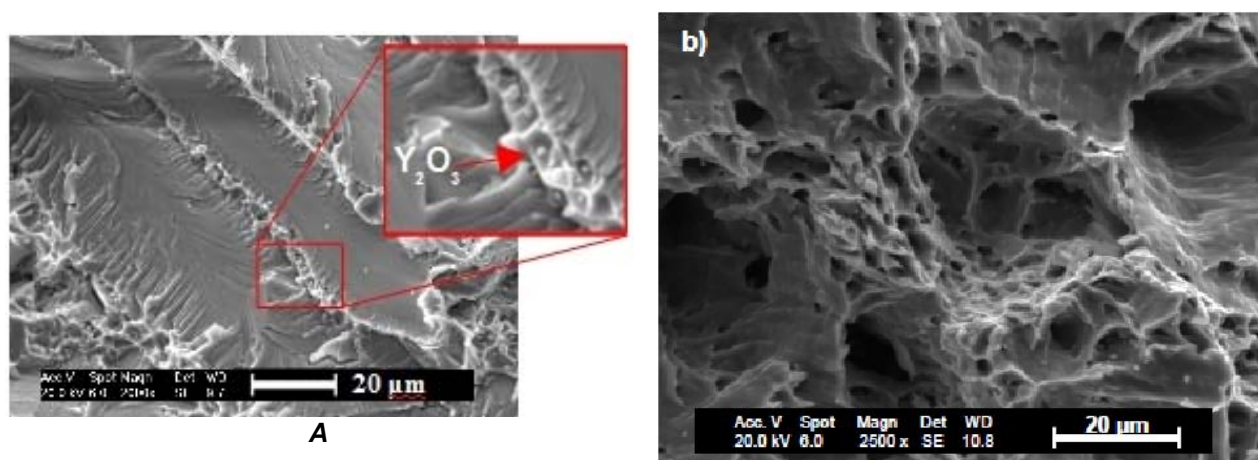


Figura 5.22: Imágenes de SEM mostrando la fractografía del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M deformado a A) 298 K, y B) 773K, después de una pasada por ECAP.

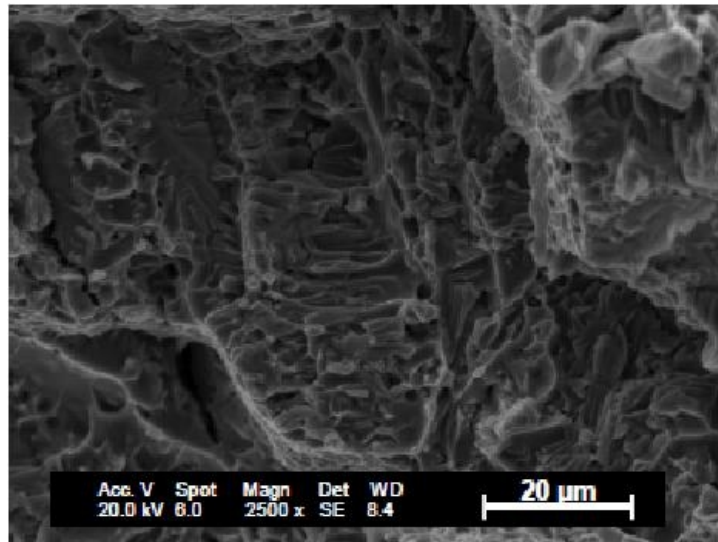


Figura 5.23: Imagen de SEM de la fractografía  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M deformado a 373 K tras 3 pasadas por ECAP.

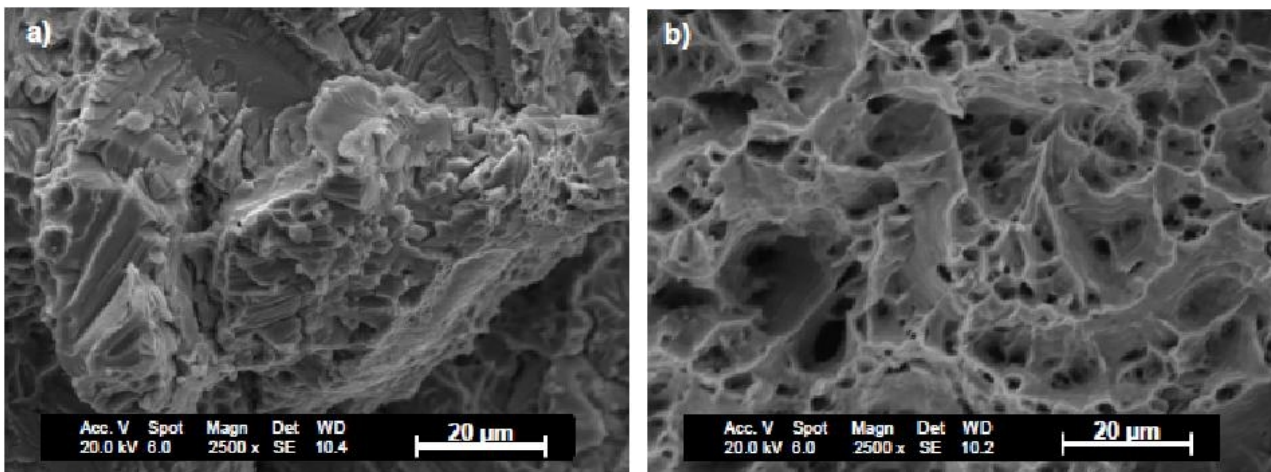


Figura 5.24: Imagen de SEM mostrando la fractografía de  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M deformado a A) 298 K, y B) 773K, después de 4 pasadas de ECAP.

En las muestras sometidas al menos a 3 pasadas de ECAP siguiendo las rutas  $B_A$  o  $B_C$ , la fractura a 373 K se hace dúctil a través de las cavidades originadas y es controlada por un mecanismo de coalescencia de *microvoids*. Esto puede apreciarse en la Fig. 5.23. A 773 K la superficie de fractura en todas las muestras, independientemente del número de pasadas, muestra grandes *dimples* irregulares conteniendo otros más pequeños en el interior (Fig. 5.22B y 5.24B).

### 5.3. Medidas de Textura

Se ha estudiado el desarrollo de la textura cristalográfica durante el procesado ECAP en Ti reforzado con  $Y_2O_3$  producido por P/M. El análisis de textura se realizó mediante difracción de rayos-X en muestras sometidas de 1 a 4 pasadas siguiendo las cuatro rutas convencionales.

Para la mayoría de materiales hcp, especialmente en el caso de Mg puro y sus distintas aleaciones, existe acuerdo en cuáles son los sistemas de deformación dominantes durante el procesado por ECAP. Sin embargo, para el caso del Ti y sus aleaciones aún no se han establecido claramente estos mecanismos. I.J. Beyerlein y L.S. Tóth lo pusieron en evidencia en un artículo publicado en 2009<sup>18</sup> (ver Tabla 5.4).

Material	Passes/routes	Processing Temp, $\Phi/\psi$	References	Conclusions*
Zr702	4/A, Ba, C	RT, 135°/45°	[115]	Prismatic, TTW, CTW
Zr702	1st pass	350 °C, 90°/20°	[85]	Mostly basal
Zr702	2-4/Bc,C	350 °C, 90°/20°	[85]	Basal, prismatic, pyramidal
Zr702	1st pass	350 °C, 90°/20°	[116]	Basal, prismatic, {10 $\bar{1}$ 1}CTW
Zr702	4/Bc	350 °C, 90°/20°	[117]	Basal
Be		425 °C, 120°	[67]	Basal
Be		425 °C, 90° (10 1/s)	[116]	Basal, prismatic
Be	2A, 2C	425 °C, 90°	[88]	Basal, prismatic
Ti64	1-2/A,C	preheat 900 °C, 90°	[118]	Prismatic
$\alpha$ -Ti	2/C	400 °C, 90°	[84]	Basal, twinning (not specified)
CP-Ti	1st pass	250-550 °C, 90°/20°	[119]	Prismatic > basal, pyramidal $\langle c + a \rangle$ , {10 $\bar{1}$ 1} CTW
CP-Ti	1st pass	350 °C, 90°/20°	[120]	{10 $\bar{1}$ 1} CTW
CP-Ti	2/Bc	350 °C, 90°/20°	[120]	Prismatic
Pure Ti	1-4/Bc	200 °C, 90°/37°	[121]	Basal, prismatic
CP-Ti	1st pass	350 °C, 90°/20°	[24]	{10 $\bar{1}$ 1} CTW
CP-Ti	2/C	350 °C, 90°/20°	[24]	Prism, pyramidal
CP-Ti	2/A	350 °C, 90°/20°	[24]	Basal, twinning (not specified)
CP-Ti	2/Bc	350 °C, 90°/20°	[24]	Prismatic
Mg-AZ61	8/A, Bc	275 °C, 90°/30°	[122]	Basal, prismatic
Mg-3.3%Li	4/A, Bc	250 °C, 90°	[123]	Basal, prismatic, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg-4Li	1-4/A	260 °C, 90°	[118,124]	Basal, prismatic
Mg-AZ31	1-4/A	200° and 300 °C, 90°	[118,124]	Basal, prismatic, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg-ZK60	1-4/A	260-325 °C, 90°	[118,124]	Basal, prismatic, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg-ZK60	1st pass	200 °C, 90°/110°/135°	[271]	Basal, prismatic, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg- WE43	1-4/A	260-325 °C, 90°	[118,124]	Basal, prismatic, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg-AZ31	1st pass	200 °C, 90°/37°	[135]	Basal, prismatic, {10 $\bar{1}$ 2} TTW
Mg-AZ31	1st pass	250 °C, 90°/37°	[135]	Basal, pyramidal $\langle c + a \rangle$
Mg-pure	1-4/A, Bc, C	250 °C, 90°	[28,60]	Basal

Tabla 5.4: Compilación de resultados de materiales hcp procesados por ECAP realizada por I.J. Beyerlein y L.S. Tóth en 2009<sup>18</sup> (las referencias contenidas en la tabla corresponden a las citadas en la Ref. 18).

### 5.3.1. Una pasada por ECAP

En la Fig. 5.25A se muestran las figuras de polo de los polos  $(0\ 0\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$  y  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  tomadas en el plano perpendicular a la dirección de extrusión tras la primera pasada por ECAP. No se observa diferencia en la textura desarrollada entre el material S1 (obtenido por sinterización en vacío) y el material S1H1 (obtenido por sinterización en vacío y HIP) tras el procesado. Ambos materiales presentan una textura débil equivalente con un máximo en la intensidad igual dentro de las incertidumbres experimentales: 2,8 para S1 y 2,9 para S1H1, respectivamente. Se han calculado las funciones de distribución de orientaciones (ODF) a partir de las medidas experimentales, para obtener las figuras de polo teóricas. El resultado se muestra en la Fig. 5.25B (por simplicidad sólo se muestra la FP correspondiente al polo  $(0\ 0\ 0\ 2)$ ). Se puede apreciar el buen acuerdo entre las figuras de polo experimentales (Fig. 5.25A) y las calculadas (Fig. 5.25B).

La textura desarrollada muestra dos componentes debidas a fibras incompletas. La componente que presenta mayor intensidad en las figuras experimentales es la  $(1\ 1\ \bar{2}\ \bar{2})[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$  (la denominaremos  $C_1$ ). La segunda componente corresponde a la  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[\bar{1}\ 1\ 0\ 0]$  (la denominaremos  $C_2$ ), cuyo máximo no se puede obtener experimentalmente, pero que en las figuras calculadas presenta una intensidad similar al de la primera componente. Esta última componente ha sido observada por otros autores<sup>19,20</sup> en Ti puro procesado por ECAP tras la primera pasada (ángulo del canal  $90^\circ$ ). Su origen ha sido atribuido a una deformación por maclado en los planos  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ , en contraposición a los mecanismos de deformación dominantes en los materiales cúbicos procesados por esta vía<sup>21,22</sup>.

En la Fig. 5.26 se muestra como la componente  $C_1$  se origina al tender a orientarse el polo  $(0\ 0\ 0\ 2)$  en la dirección normal al plano de cizalla, es decir situándose a  $\sim 37,5^\circ$  respecto de la dirección de extrusión X. Esta tendencia de los planos basales  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  a orientarse paralelamente al plano de máxima tensión aplicada durante la primera pasada de ECAP en materiales hcp<sup>23</sup>, y en particular en Ti, ha sido explicada por Z.Zeng et al.<sup>24</sup> aplicando el criterio de Von Mises para determinar el sistema de deslizamiento operativo bajo condiciones de cizalla pura.



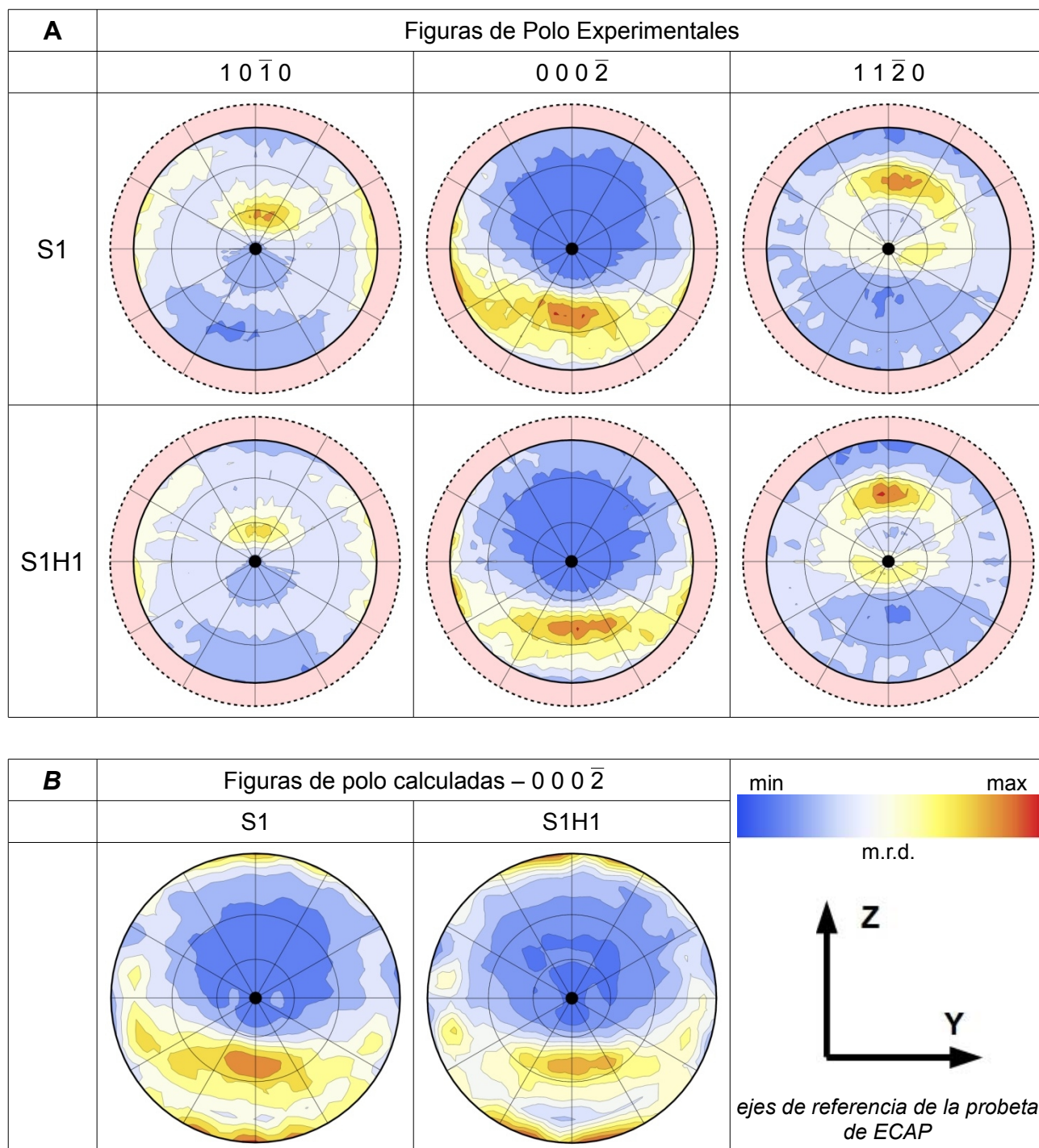


Figura 5.25: Figuras de polo de los materiales S1 y S1H1 tras la primera pasada de ECAP. A) Figuras de polo experimentales. El máximo de intensidad se obtuvo en ambos casos para el polo  $(0\ 0\ 0\ \bar{2})$ , siendo 2,8 m.r.d y 2,9 m.r.d. para el material S1 y S1H1, respectivamente. B) F.P. calculadas; sólo se muestran las figuras correspondientes al polo  $(0\ 0\ 0\ \bar{2})$ , siendo el acuerdo del resto de figuras igualmente satisfactorio.

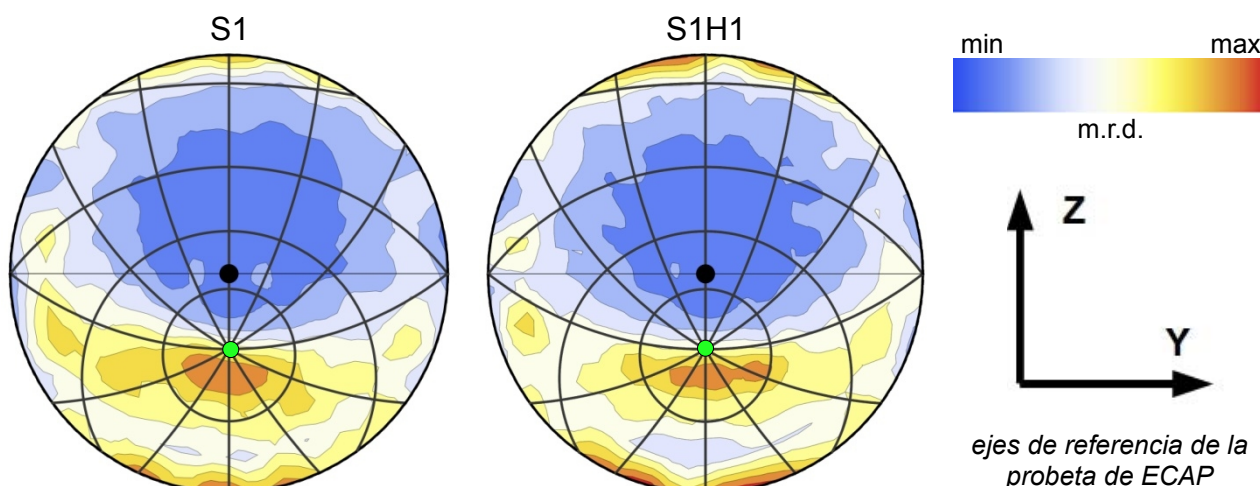


Figura 5.26: Proyección estereográfica de una esfera de referencia sobre la figura de polo (0,0,0,-2) de los materiales S1 y S1H1. El polo norte,  $\theta=\varphi=0$ , de la esfera proyectada coincide con la normal al plano de cizalla (punto verde). Meridianos y paralelos se han representado a intervalos de  $30^\circ$ .

Las Figs. 5.27A y 5.28A muestran la ODF para el material S1H1 después de una pasada<sup>2</sup>. Puede observarse claramente que las componentes mostradas en las figuras de polos se deben a la presencia de varias fibras incompletas:

- Dos fibras simétricas cuyos máximos se corresponden con ángulos de Euler  $[\varphi_1, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ]$  y  $[\varphi_1, \Phi=90^\circ, \varphi_2=60^\circ]$ . Ambas corresponden a la componente  $C_2$ , con una fibra discontinua donde  $\varphi_1$  esta contenido en  $[0^\circ, 35^\circ]$  y  $[145^\circ, 180^\circ]$ .
- Otra fibra  $[\varphi_1=95-180, \Phi=80^\circ-65^\circ, \varphi_2=50^\circ-35^\circ]$  que se corresponde con la componente  $C_1$ .

Esta última componente  $C_1$ , con los planos basales orientándose paralelamente al plano de cizalla, es predicha teóricamente por el modelo de Taylor y modelos viscoelásticos, como una de las componentes ideales de la textura inducida por cizalladura simple en materiales hcp<sup>25</sup>.

### 5.3.2. Irreversibilidad de la ruta C

Asumiendo una deformación por cizalla pura en el procesado ECAP, la deformación producida por una pasada se invierte en la siguiente si la ruta empleada es la ruta C. Por lo tanto en las pasadas pares se recupera la deformación producida en las

<sup>2</sup> En el caso de materiales con simetría cristalina hcp, si la deformación se produce mediante cizalla las simetrías de orden 6 respecto al eje-c y de orden 2 respecto a un eje definido normal al eje de cizalla y normal al eje del plano de cizalla, permiten reducir el espacio de representación de Euler a:  $\varphi_1=[0^\circ, 180^\circ]$ ,  $\Phi=[0^\circ, 90^\circ]$  y  $\varphi_2=[0, 60^\circ]$ .

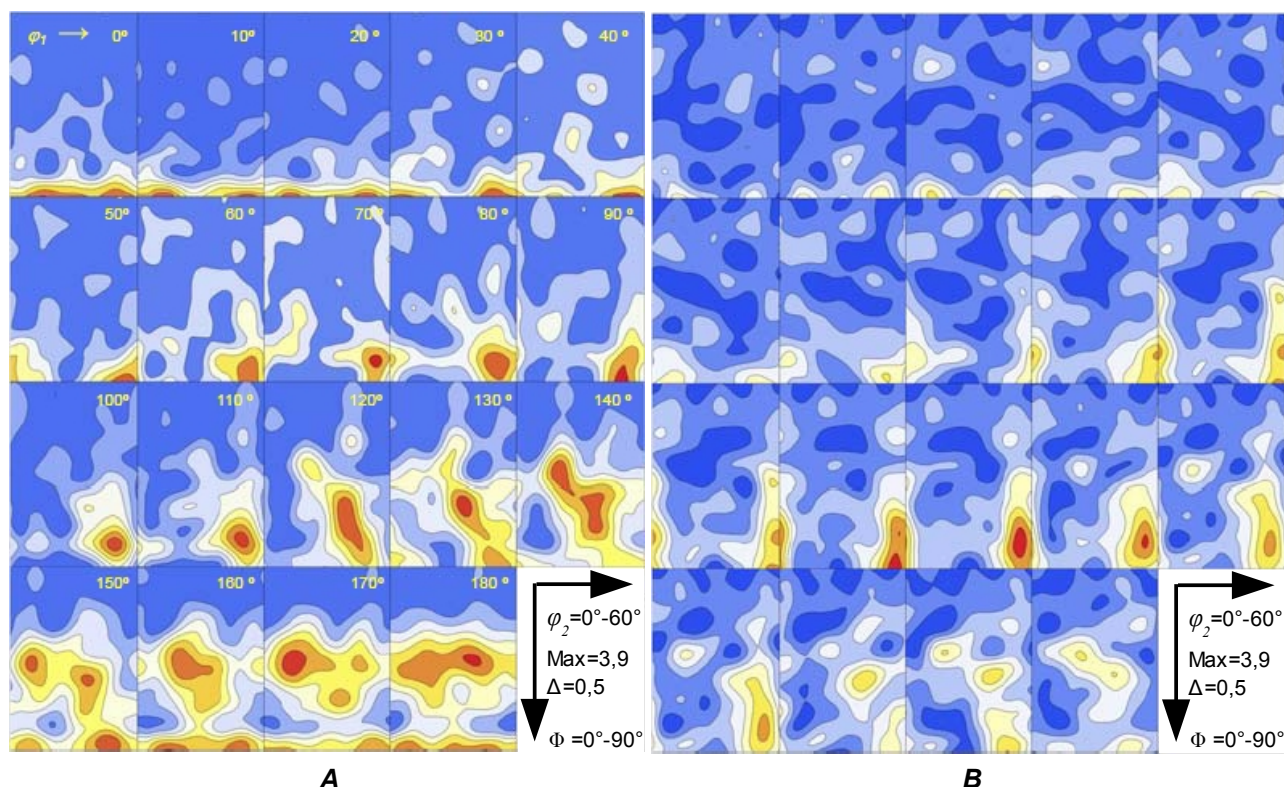


Figura 5.27: ODF del material S3H2 deformado por ECAP, después de  
A) 1 pasada, y B) 4 Pasadas siguiendo la Ruta C

impares. En efecto, el modelo de Taylor de deformación de materiales policristalinos predice que la textura inicial del material debe recuperarse después de un número par de pasadas por la ruta C, tanto en materiales cúbicos<sup>26,27</sup> como en hcp<sup>28</sup>.

La Fig. 5.28B muestra la ODF tras la segunda pasada por la ruta C. Se ha representado la isosuperficie de la componente de textura principal, que presenta una intensidad equivalente a la mostrada en la Fig. 5.28A para una pasada. La intensidad máxima de la textura presente en la segunda pasada, de 2,9 m.r.d., es similar a la observada en la primera. Se observa claramente la presencia de la componente de textura  $C_1$  presente en la primera pasada, y debida a dos fibras incompletas y simétricas con ángulos de Euler  $[\varphi_1, \Phi=90^\circ, \varphi_2=0^\circ]$  y  $[\varphi_1, \Phi=90^\circ, \varphi_2=60^\circ]$ . Tras la segunda pasada los valores de  $\varphi_1$  se encuentran en el intervalo  $90^\circ$ - $150^\circ$ , en un rango complementario a los valores encontrados tras la primera pasada. La componente  $C_2$  sólo aparece parcialmente. Estos resultados muestran que la deformación inducida por la primera pasada no se recupera completamente después de la segunda pasada por la ruta C, al no eliminar la textura creada por la pasada anterior.



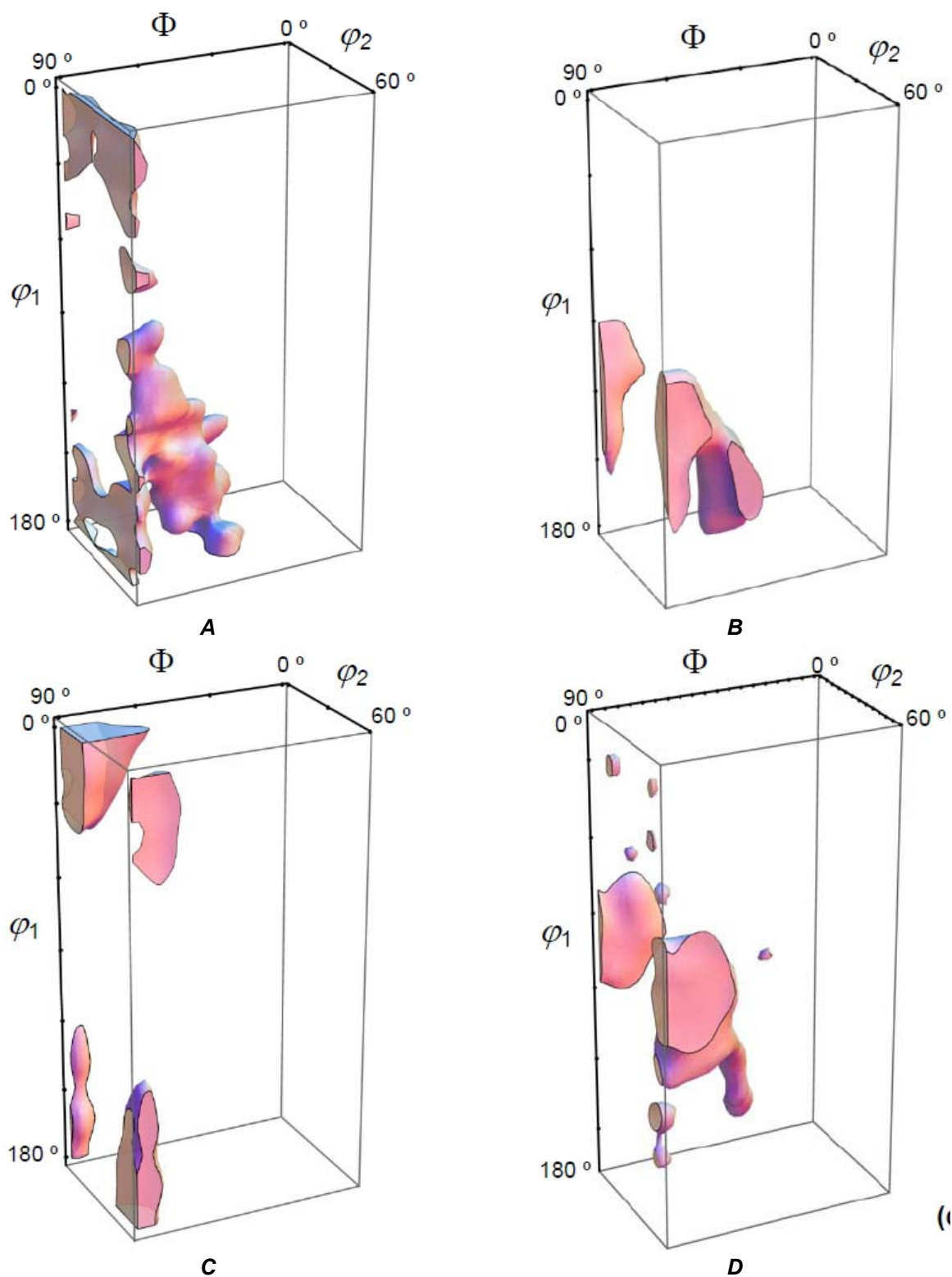


Figura 5.28: ODF en 3 dimensiones del material S3H2 deformado por ECAP. Después de A) 1, B) 2, C) 3 y D) 4 pasadas siguiendo la ruta C.

La ODF tras la tercera pasada Fig. 5.28C presenta la componente  $C_1$  en posiciones equivalentes a la obtenida tras la primera pasada aunque con una mayor definición, y una intensidad máxima de 2,8 m.r.d. La componente  $C_2$  no se observa.

El efecto de la cuarta pasada sobre la ODF se aprecia en las Fig. 5.27B y 5.28D. La componente  $C_1$  se mantiene, y reaparece débilmente la componente  $C_2$ . Las figuras de polo después de la cuarta pasada por la ruta C se muestran en la Fig. 5.29. En estas figuras de polos se alcanza una intensidad máxima de 3,2 m.r.d., muy similar a la obtenida tras la primera pasada. Además, se observa tanto la componente  $C_1$  como la  $C_2$  en posiciones equivalentes a la primera pasada. Cabe destacar que durante las sucesivas pasadas la componente  $C_1$ , cuyo origen es una fibra incompleta, mantiene una intensidad aproximadamente constante, alternando en el espacio de Euler su posición al variar únicamente  $\phi_1$  tomando valores en regiones complementarias. Por el contrario, la componente  $C_2$  pierde intensidad al aumentar el número de pasadas, siendo particularmente intensa en la primera pasada.

Cambios en la textura similares a los observados aquí en Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M procesado por la ruta C han sido observados en Ti puro<sup>19,29</sup>. En este caso, la textura se inducía por un mecanismo de maclado en los planos  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ <sup>29</sup>. Estas maclas se fragmentaban y reducían con las siguientes pasadas por ECAP. En la Fig. 5.28 se muestra la evidencia de formación de maclas en Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M después de la primera pasada de ECAP.

En contra de lo predicho por modelos de deformación, bien sean modelos clásicos de plasticidad como el de Taylor o modelos viscoplásticos y similares (ver el trabajo de Beyerlein y Tóth y referencias en el adjuntas) el procesado ECAP mediante la ruta C no revierte completamente la deformación, y por tanto la textura, al estado inducido por la pasada inmediata anterior. Esto se ha atribuido a diferentes efectos: endurecimiento del material por deformación tras la primera pasada<sup>26,30</sup>, interacciones entre los granos deformados, efectos de los campos de tensiones creados por la textura desarrollada tras la primera pasada, desarrollo de nuevas subestructuras (bandas de deslizamiento, maclas, ...) en el material<sup>27,31</sup>, y fuertes gradientes de deformación en la probeta causados por la existencia de planos de cizalla distribuidos continuamente en forma de abanico debido al uso de un canal de extrusión con el ángulo externo de intersección de los

canales de extrusión redondeado.

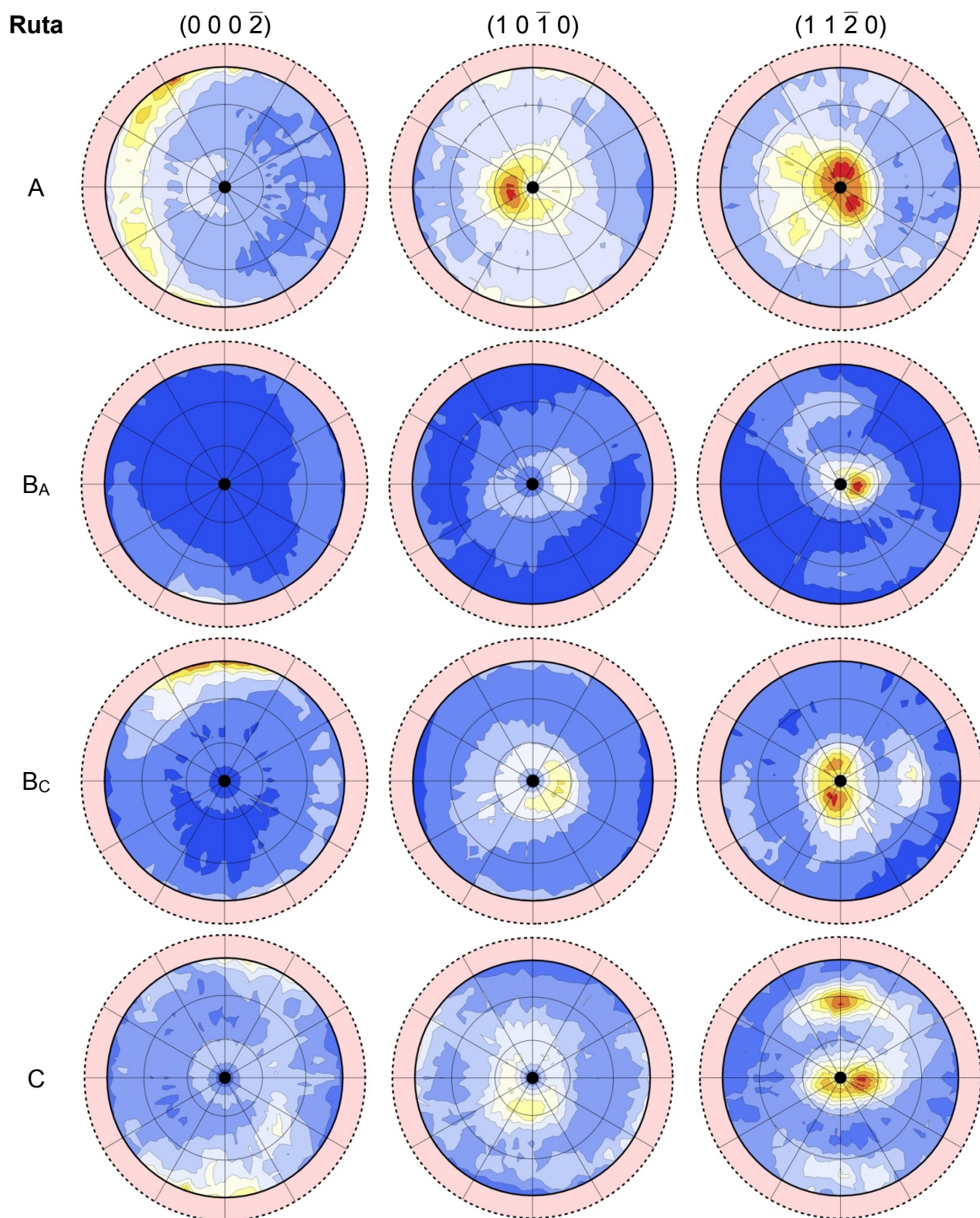


Figura 5.29: Figuras de polo experimentales en el material S3H2 tras cuatro pasadas siguiendo las rutas: A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> y C.

Como se ha mostrado en la sección 5.2, tras la primera pasada el material cambia su microestructura apareciendo bandas de deformación y maclas. Por tanto en la segunda pasada el material experimenta la inversión de la cizalla partiendo de unas condiciones diferentes. Esto no parece ser suficiente para explicar la irreversibilidad observada en la ruta C, dado que tras un número de pasadas por la microestructura del material es relativamente homogénea, no presentando una textura metalográfica evidente tal y como se muestra en la Fig. 5.9D para la ruta C después de 4 pasadas. Esta característica del procesado por la ruta C resulta clara al comparar su microestructura con la obtenida mediante las otras tres posibles rutas de procesado A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>, donde la textura metalográfica es evidente (ver Fig. 5.9). Resultados similares han sido obtenidos por Beyerlein *et al*<sup>28</sup> en Be, donde se observa una irreversibilidad de la ruta C acompañada de una estructura de granos equiáxicos con ausencia de textura, cuando se parte de un material con textura despreciable.

### 5.3.3. Procesado por las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>

En la Fig. 5.29 y la Fig. 5.30 se muestran respectivamente las figuras de polo experimentales para las distintas rutas del material tras cuatro pasadas y las ODF obtenidas teóricamente, respectivamente. Se observa una gran similitud en la textura inducidas por las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub> (especialmente entre estas dos últimas), frente a la obtenida mediante la ruta C. Esto se manifiesta claramente en las representaciones de las componentes principales de la ODF mostradas en la Fig. 5.31 mediante isosuperficies. En todas las rutas de procesado los planos  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$  tienden a orientarse con su normal paralela a la dirección de extrusión. Sólo en la ruta C aparece una componente de menor intensidad asociada a otra componente de textura, como ya se discutió en el apartado anterior.



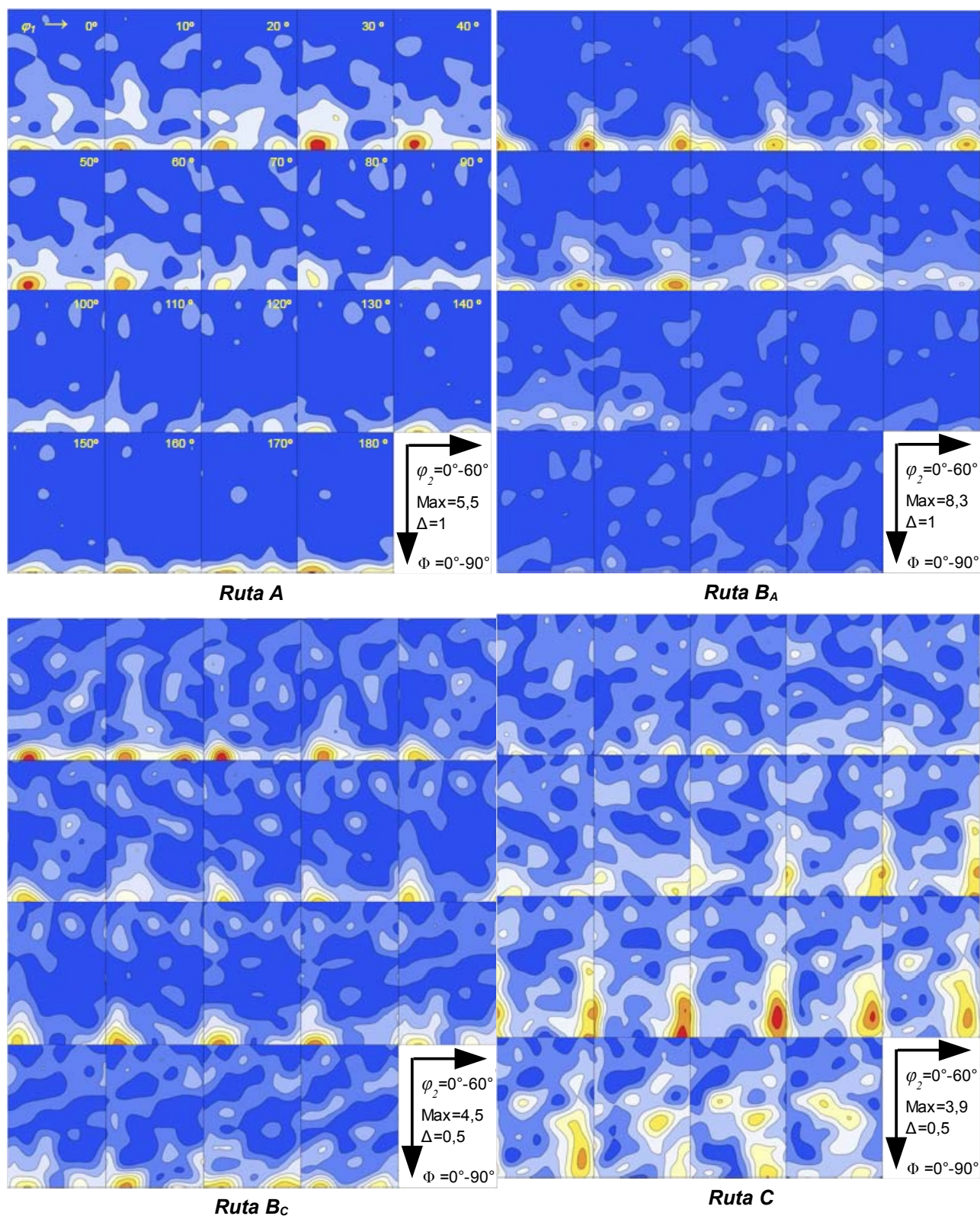


Figura 5.30: Representación de las ODFs del material S3H2 tras cuatro pasadas, siguiendo las rutas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> y C.

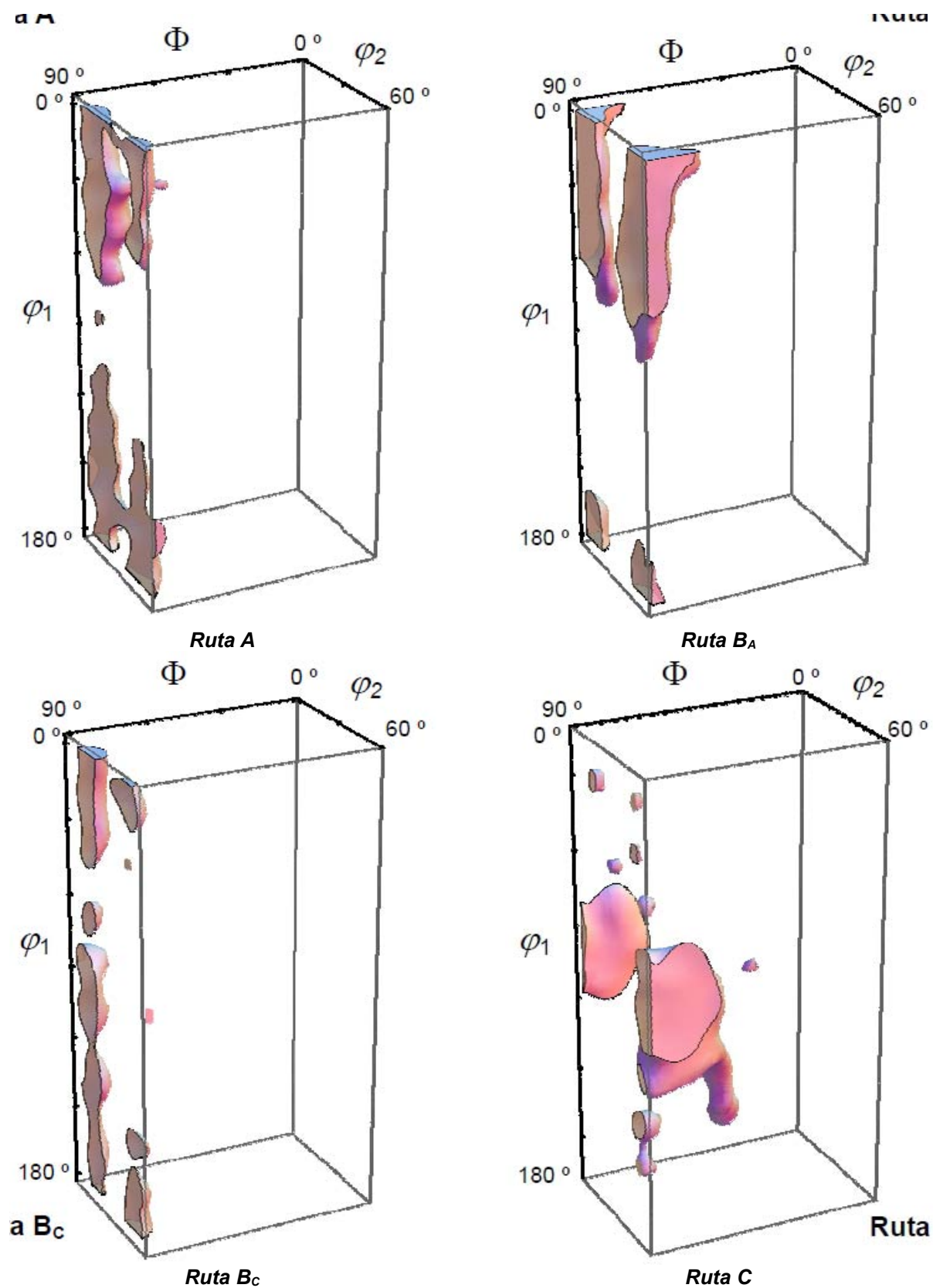


Figura 5.31: Representación de las ODFs mediante isosuperficies 3D de las componentes de textura presentes en el material S3H2 después de 4 pasadas por las diferentes rutas.

Aunque las medidas experimentales de las figuras de polo están limitadas por la máxima inclinación permitida en el goniómetro para el ángulo  $\theta$ , puede observarse la orientación preferente de los planos basales  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  paralelamente a la dirección de extrusión, y con el eje  $c$  tendiendo a orientarse paralelo al eje  $Z$  de la probeta, esto es perpendicularmente a la sección longitudinal del canal de procesado (con una desviación dependiente del ángulo del canal). Con independencia de la dispersión en los resultados y de los mecanismos de deformación (Tabla 5.4), el comportamiento de la textura de Ti- $0,6Y_2O_3$  P/M inducida por ECAP resulta ser igual al reportado para Ti puro<sup>18,23,29,32,33</sup>. La textura inducida por ECAP en nuestro material es similar a la desarrollada por materiales hcp procesados mediante extrusión convencional. En estos casos, los planos basales se disponen en una textura de fibra denominada “*cilíndrica*” con las normales a los planos basales dispuestas perpendicularmente al eje de extrusión<sup>34,35,36</sup>.

Cuando el procesado se realiza bajo las mismas condiciones de velocidad y temperatura, las rutas B son las que inducen mayor textura, con intensidades máximas de 6,2 m.r.d para la  $B_A$  y 3,9 m.r.d. para  $B_C$ . Las rutas A y C presentan un máximo de intensidad similar de  $\sim 3$  m.r.d.. Este resultado es un comportamiento anómalo del Ti en comparación con otros materiales, que también ha sido observado por otros autores<sup>18,35</sup>. Este comportamiento se debe a que los mecanismos responsables de la deformación pueden depender de la ruta elegida. Mientras que en las rutas A y C el mecanismo fundamental a partir de la primera pasada parece estar principalmente asociado a la activación del sistema de deslizamiento de los planos basales, las rutas B permiten la activación de un mayor número de sistemas de deslizamiento, activándose el piramidal además del basal y del prismático. La deformación mediante maclado parece que es importante durante la primera pasada, pero este mecanismo es muy dependiente de la temperatura de procesado y de la textura inicial del material<sup>18,19</sup>. Esto explicaría las diferencias en mecanismos de deformación encontradas en la literatura para el Ti.

La textura desarrollada por las rutas A,  $B_A$ , y  $B_C$  corresponde aproximadamente a una única fibra discontinua orientada según  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[0\ 0\ 0\ 1]$ ; esto es los planos  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$  paralelos al eje  $X$ , y la dirección  $[0\ 0\ 0\ 1]$  paralela al eje  $Z$ . Las Fig. 5.30 y Fig 5.31

muestran claramente la característica de la textura desarrollada. En el espacio de Euler la textura corresponde a una única fibra discontinua (debido a la simetría de orden 6 en torno al eje-c se observan dos fibras simétricas en las figuras) cuyos máximos se corresponden con ángulos de Euler [ $\varphi_1$ ,  $\Phi=90^\circ$ ,  $\varphi_2=15^\circ$ ] siendo los valores de  $\varphi_1$  similares en los tres casos.

Para tratar de desarrollar una textura más intensa, se procesó una probeta mediante 4 pasadas B<sub>C</sub> doblando la velocidad y rebajando en ~25°C la temperatura de extrusión. El resultado se resume en la Fig. 5.32, donde se muestran las figuras de polos completas calculadas a partir de las experimentales y la fibra discontinua responsable de la textura representada mediante isosuperficies en el espacio de Euler. La intensidad de la textura experimentó un notable aumento (~6 m.r.d.) y resultó mucho mejor definida en el espacio de Euler según se pone de manifiesto comparando los resultados mostrados en la Fig. 5.32 con los correspondientes en las Figs. 5.29 y 5.31. Al intensificarse la textura inducida por la ruta B<sub>C</sub> la equivalencia de las texturas inducidas por las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub> es mas evidente. En las figuras de polo mostradas en la Fig. 5.32 se han marcado en las distintas figuras de polo mediante círculos verdes las posiciones teóricas de los polos que darían lugar una única fibra ideal orientada según  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[0\ 0\ 0\ 1]$ . Se obtiene un acuerdo excelente considerando las posibles desviaciones respecto al plano normal de la probeta introducidas al cortar y pulir las superficies de las muestras.



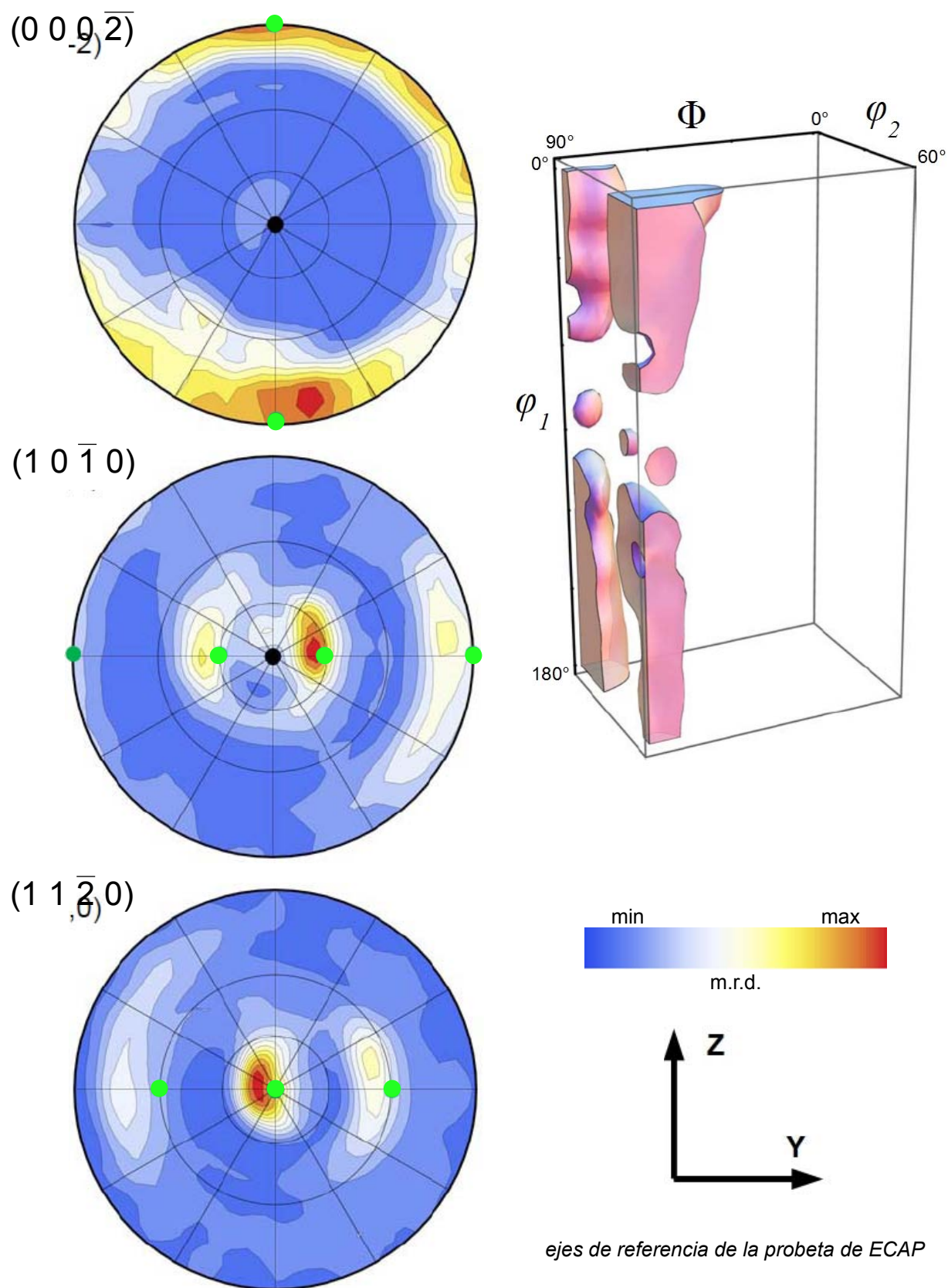


Figura 5.32: Figuras de polo, calculadas a partir de los datos experimentales, y ODF, representada mediante la isosuperficie de la componente de textura dominante, del material S3H2 procesado 4 veces por la ruta  $B_c$ . Los círculos verdes corresponden a los polos de una fibra orientada según  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[0\ 0\ 0\ 1]$ .

## 5.4. Resistencia a la oxidación

El uso del titanio a temperaturas elevadas necesita una resistencia a la oxidación aceptable, además de una buena resistencia mecánica a altas temperaturas y resistencia al *creep*. En distintas investigaciones se ha comprobado que la dispersión de partículas finas de itria en una matriz metálica reduce su velocidad de oxidación y aumenta la adhesión de la capa protectora de óxido que se forma en la superficie<sup>37,38</sup>. Por ello se evaluó el efecto de la dispersión de itria sobre la resistencia a la oxidación del titanio preparado por P/M.

### 5.4.1. Procedimiento experimental

Para el estudio, se emplearon probetas de Ti P/M como referencia y de Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M. Las probetas empleadas tenían densidades de 4,47 g.cm<sup>-3</sup> (99% de la densidad teórica del titanio puro) y 4,43 g.cm<sup>-3</sup> (98,2%), respectivamente. La porosidad residual en estas muestras era únicamente porosidad cerrada. El tamaño de grano medio era de 48 ± 5 µm para el Ti P/M, y de 35 ± 4 µm para el Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se pueden distinguir partículas de itria micrométricas y submicrométricas preferentemente localizadas en las fronteras de grano. El contenido en oxígeno en las muestras de partida en estado *as-HIP* era de 0.5 wt% para el Ti P/M y del 0.8 wt% en el Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se cortaron discos de 10 mm de diámetro y 1.7 mm de espesor, y sus superficies se pulieron con lijas de SiC sucesivamente más finas, hasta 1200 *de grano*, y finalmente se limpiaron con ultrasonidos y ethanol. Se realizaron medidas de termogravimetría en aire seco (punto de rocío a 206 K) a temperaturas entre 973 y 1173 K. Las superficies de las secciones transversales de las probetas oxidadas se analizaron mediante SEM. Para evitar pérdidas de óxido en las capas superficiales durante la preparación de las probetas para la metalografía, las superficies se recubrieron en primer lugar con una fina capa de Au, mediante *sputtering*, y después se depositó por electrodeposición una capa un poco más gruesa de Cu. Las secciones transversales se prepararon por métodos convencionales de metalografía.

### 5.4.2. Resultados

En la Fig. 5.33 se muestran las curvas de ganancia en masa de las muestras a distintas temperaturas. Esas curvas se ajustaron con una ley de tipo:

$$\Delta W = k \cdot t^n \quad (5.1)$$

donde  $\Delta W$  es la ganancia en peso por unidad de superficie,  $k$  es la constante de velocidad de oxidación,  $n$  es el exponente de velocidad y  $t$  el tiempo de exposición al aire.

A 973 K, la cinética de oxidación del Ti P/M sigue una ley parabólica ( $n \approx 0.5$ ), mientras en el caso del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es cuasi-parabólica con  $n \approx 0.7$ . A 1073 K la cinética obedece en ambos casos una ley casi-lineal ( $n \approx 0.8$ ). A 1173 K, la ganancia en masa es rápida en la etapa inicial de oxidación pero la velocidad de oxidación se reduce cuando aumenta el tiempo de exposición. Se aprecia una clara diferencia en el comportamiento de oxidación de los dos materiales para tiempos de exposición prolongados: para Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la ley inicialmente lineal cambiaba a parabólica tras 15 h de exposición, mientras en el caso del Ti la ley es cuasi-lineal para exposiciones de más de 10 h ( $n \approx 0.8$ ). Las constantes de velocidad determinadas a partir de los ajustes de las curvas de ganancia de masas están en el rango parabólico, o casi parabólico; se muestran en la Fig. 5.34 en forma de diagrama de Arrhenius junto con algunos valores de la constante de velocidad correspondientes a una cinética parabólica,  $k_p$ , publicados para Ti puro forjado, y en condiciones *as-cast*, oxidado en distintas condiciones<sup>39,40,41,42</sup>. Las constantes de velocidad del Ti y Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M oxidado en aire resultan ser casi un orden de magnitud inferiores a las correspondientes del Ti forjado o en estado *as-cast*. Además, se debe observar que las constantes de velocidad para el Ti P/M a 973 y 1073 K, es decir las constantes correspondientes a la cinética parabólica observada en este material, son comparables o incluso más pequeñas que las del Ti puro no pulvimetalúrgico. Por tanto, las gráficas mostradas en la Fig. 5.33 ponen de manifiesto que el procesado del Ti por vía pulvimetalúrgica mejora su resistencia a la oxidación.

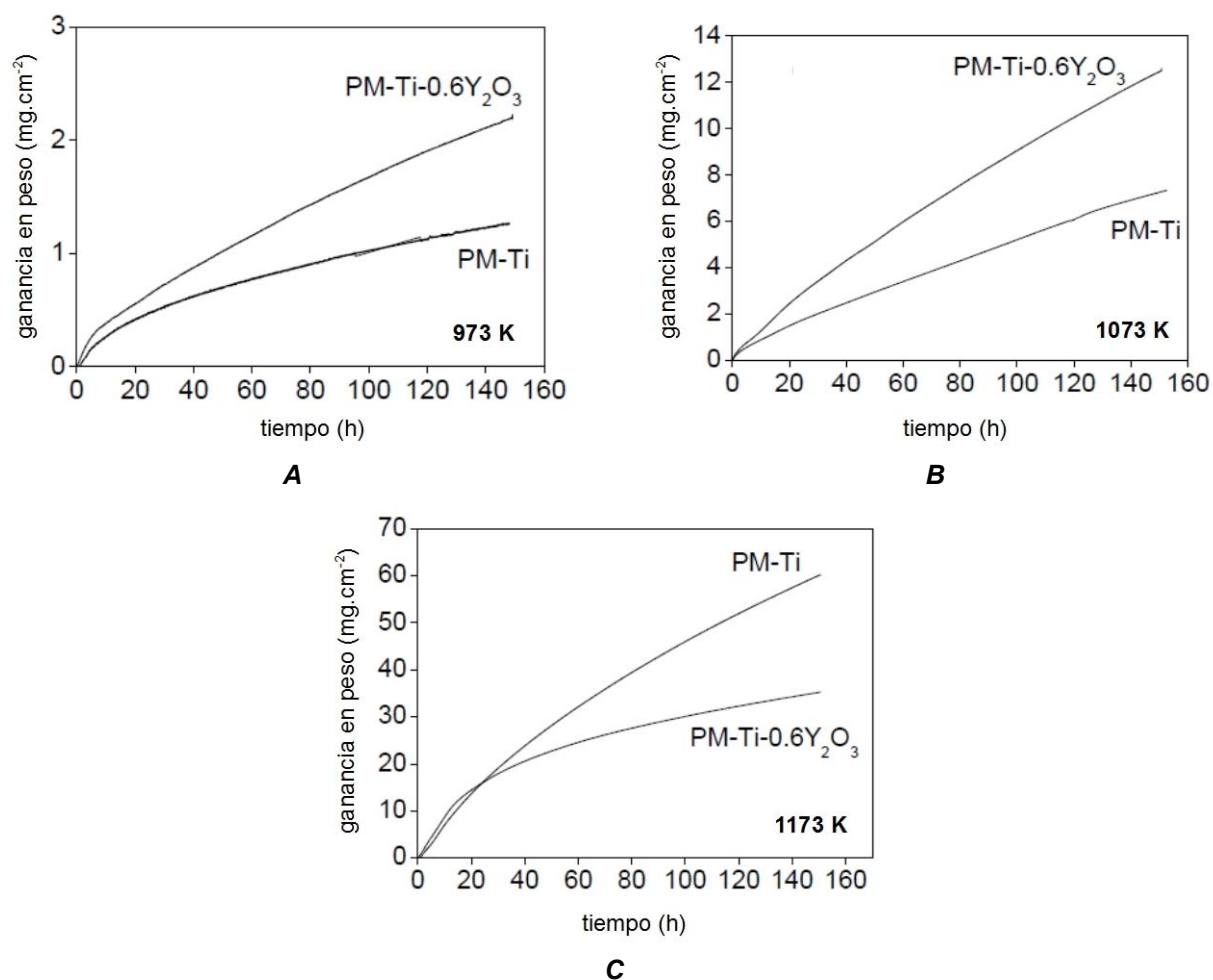


Figura 5.33: Curvas de ganancia de masa para Ti P/M y Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M oxidados en aire seco a A) 973 K, B) 1073 K, y C) 1173 K

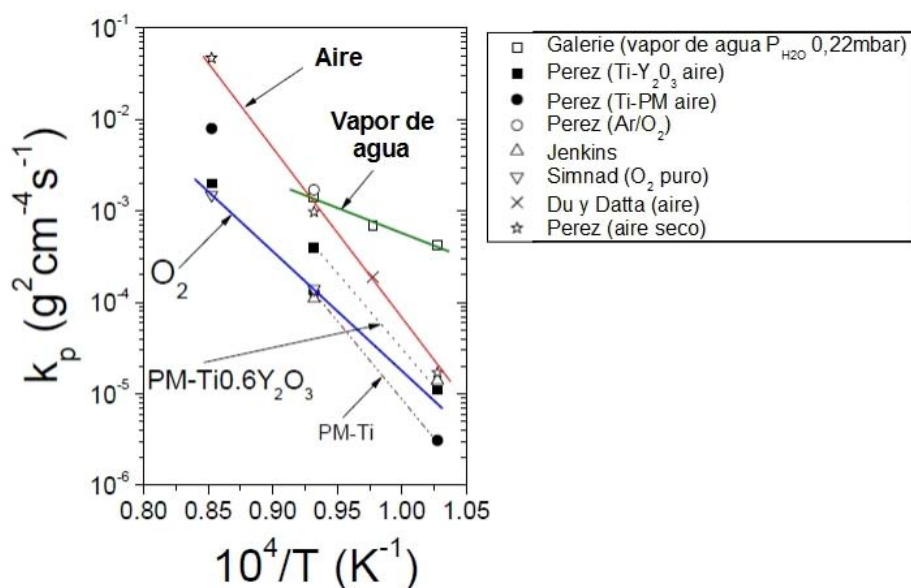


Figura 5.34: Curva de Arrhenius de las constantes parabólicas de velocidad ( $k_p$ ) de Ti-P/M y Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se representan datos adicionales de  $k_p$  encontrados en la literatura.

En los cortes transversales no se ven cambios significativos en el espesor de la capa del óxido formado tras las exposiciones a 973 y 1073 K como se muestra en las imágenes de SEM mostradas en la Fig. 5.35. El óxido que se forma es  $TiO_2$  característico, rutilo. Después de 150 h de oxidación a 973 K, en ambos materiales se formaba una capa de óxido uniforme de 6-7  $\mu m$  de espesor que tenía una capa superficial más densa de un espesor de 1-1.5  $\mu m$ . La exposición a 1073 K durante 150 h, formaba una capa densa de alrededor de 67  $\mu m$  de espesor en ambos materiales. A esta temperatura, la capa de óxido formada sobre el Ti P/M tenía una estructura de estratos, especialmente bien definida en la zona más cercana al sustrato de titanio, y cierta porosidad. En el caso de la muestra de  $Ti-0.6Y_2O_3$ , la capa de óxido que se desarrolló contenía un volumen de porosidad no-conectada significativamente menor que el observado en la muestra de Ti, y grandes partículas de itria aisladas y distribuidas a través de la capa. Los experimentos de oxidación a 973 y 1073 K indujeron una importante alteración en el interior del sustrato de  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M, en contraste con lo que le ocurrió al sustrato de Ti P/M. La oxidación a estas temperaturas produjo grietas y pequeñas islas, o nódulos aislados, de rutilo en el  $Ti-0.6Y_2O_3$ , inmediatamente por debajo de la capa de óxido; esto no se observó en el caso del Ti P/M como puede apreciarse en las imágenes A – D de la Fig. 5.35.

La oxidación a 1173 K inducía diferencias cualitativas en la capa de óxido formada en los sustratos de Ti y  $Ti-0.6Y_2O_3$  después de 150 h, como puede observarse en las imágenes E y F mostradas en la Fig. 5.35. Estas diferencias eran:

1. En Ti P/M una capa de óxido de  $\sim 700 \mu m$  frente a una capa de  $\sim 170 \mu m$  sobre el sustrato de  $Ti-0.6Y_2O_3$  P/M.
2. La capa de rutilo formada sobre el Ti P/M estaba compuesta de estratos de 3 - 4  $\mu m$  de espesor.
3. La capa de rutilo formada sobre  $Ti-0.6Y_2O_3$  tenía una estructura formada por:
  - una región estratificada de  $\sim 40 \mu m$  de espesor inmediata a la superficie externa
  - una región central porosa de  $\sim 60 \mu m$  de espesor
  - una región densa, relativamente libre de poros, de 65  $\mu m$  de espesor adyacente a la frontera óxido/sustrato.

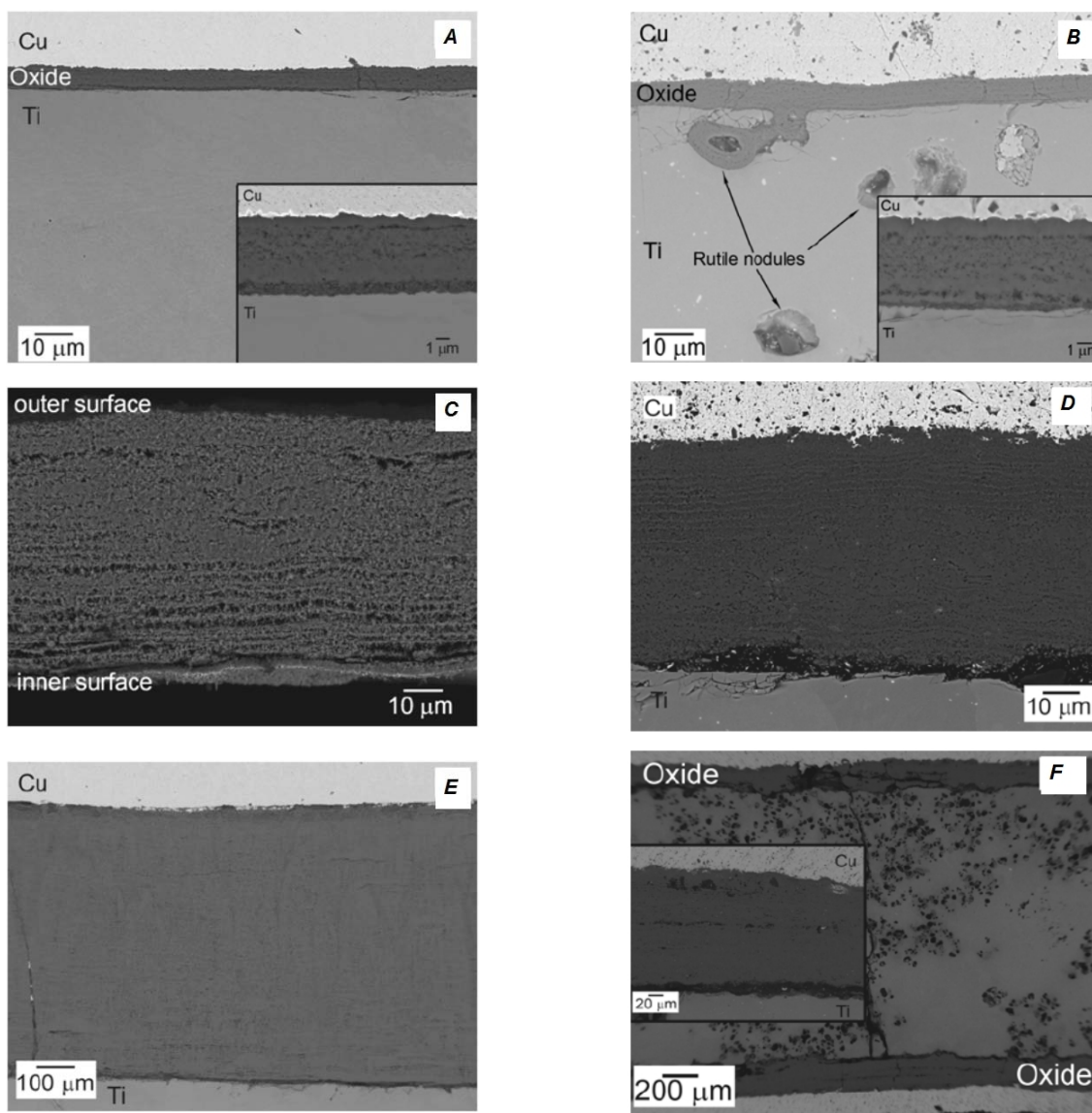


Figura 5.35: Micrografías de cortes transversales de las capas de óxido formadas sobre Ti-P/M (A, C, E) y Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B, D, F) tras su exposición durante 150 h en aire seco a 973 K (A, B), 1073 K (C,D) y 1173 K (E, F).

Además, en Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 150 h de exposición se observaron en la frontera óxido/sustrato intrusiones aisladas de TiO<sub>2</sub> que crecían en el interior del sustrato con grietas asociadas propagándose hacia el interior del sustrato, según se muestra en la Fig. 5.36. Las grietas conectando zonas oxidadas en el interior del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observadas en la Fig. 5.36 indican que estas grietas son vías rápidas para la difusión de oxígeno hacia el interior del sustrato. Estas grietas no se observaron en el sustrato de Ti P/M después de 150 h de oxidación.

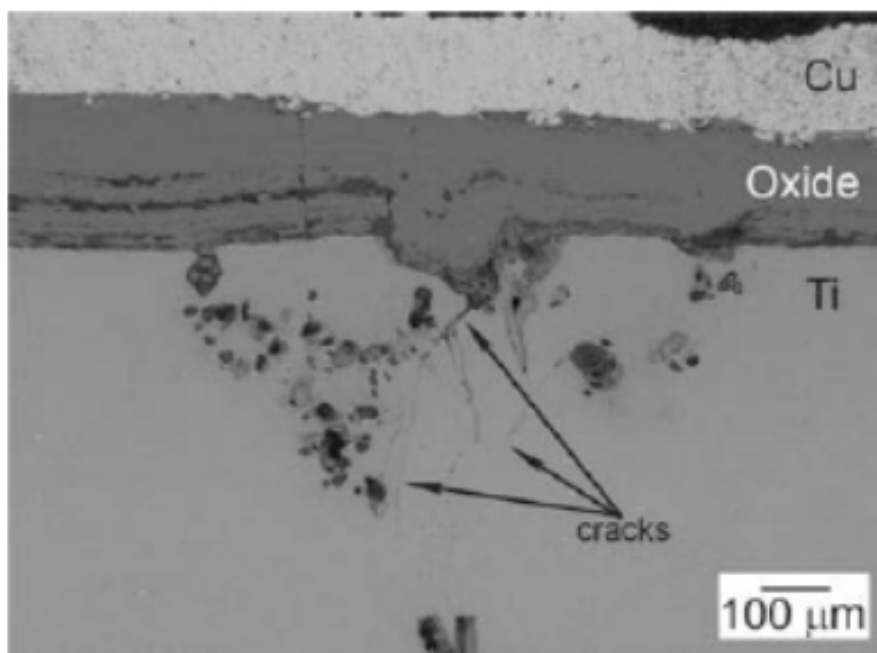
### 5.4.3. Discusión de los efectos de la oxidación

Las curvas de ganancia de masa de las Figs. 5.33A y B demuestran que la adición de itria al Ti P/M rebaja su resistencia a la oxidación a 973 K y 1073 K. Aunque la ganancia en masa del Ti-0,6 $Y_2O_3$  es notablemente mayor a la del Ti P/M cuando la oxidación es a 973 y 1073 K, las observaciones de SEM muestran que la capa superficial de óxido formada en ambas muestras es prácticamente del mismo espesor. Esto nos indica que la ganancia de masa en Ti-0,6 $Y_2O_3$  se debe a la formación de islas de óxido en el interior del sustrato como revela la Fig. 5.35B. La porosidad residual en el sustrato, inherente a su método de preparación, debe favorecer esta oxidación interna. El mecanismo de formación de estas islas puede ser: i) aparición de microgrietas que actúan como canales de difusión rápida de oxígeno hacia el interior del sustrato; estas microgrietas son inducidas por las tensiones generadas por la formación y crecimiento de una película de  $TiO_2$  en las superficies interiores de los poros situados en la intercara óxido/sustrato; ii) si las grietas al propagarse por el sustrato encuentran poros residuales, el oxígeno alcanza los poros dando lugar a la formación de los nódulos de óxido observados (Fig. 35B). Sin embargo, la formación de estas grietas y los nódulos parecen estar ligadas a la presencia de  $Y_2O_3$  en el Ti ya que esto no se ha observado en el Ti P/M. Esto significa que el  $Y_2O_3$  fragiliza el Ti. La formación de las microgrietas por la presencia de  $Y_2O_3$  puede atribuirse a tres fenómenos plausibles: i) que las partículas de  $Y_2O_3$  inhiben, o reducen, en cierto grado la cohesión entre las partículas del polvo de Ti en el material consolidado; ii) que el  $Y_2O_3$  endurece mucho el Ti P/M; iii) que el  $Y_2O_3$  se encuentra decorando las fronteras de granos en el material consolidado lo que favorece la rápida difusión de oxígeno a lo largo de las fronteras y la formación de los nódulos en las fronteras y poros. Los ensayos de tensión realizados con muestras en estado *as-HIP* demuestran que el Ti P/M y el Ti-0.6 $Y_2O_3$  tienen prácticamente el mismo comportamiento mecánico: ambos son totalmente frágiles a temperatura inferiores a 473 K, y muestran ductilidades similares a temperaturas superiores. Esto descarta los dos primeros fenómenos como causas que favorezcan la formación de grietas y la oxidación interna del Ti-0,6 $Y_2O_3$ .

Cuando se comparan los resultados obtenidos para el Ti y el Ti-0,6 $Y_2O_3$  con publicaciones para Ti puro forjado o en estado *as-cast*, se observa que, el procesado del



Ti por vía pulvimetalúrgica, además de producir un descenso de la velocidad de oxidación, como puede apreciarse en la Fig. 5.34, también induce un cambio en la microestructura de la capa superficial de óxido. La estructura característica de estratos desarrollada a través de toda la capa de óxido formada a 1073 K en el caso Ti puro no pulvimetalúrgico<sup>20,22</sup>, sólo se forma en la zona de la capa inmediata a la frontera óxido/sustrato en el caso del Ti P/M. Esto debe atribuirse a un cambio en el mecanismo de crecimiento de la capa de óxido. La zona externa de la capa de óxido formada sin estratos constituye así una capa protectora que limita la difusión de oxígeno hacía el sustrato reduciendo la velocidad de oxidación. A 1173 K la velocidad de crecimiento de la capa de óxido en el Ti P/M es más alta y las tensiones debidas al crecimiento de la capa de óxido, en lugar de transferirse al sustrato, originan la estructura de estratos no protectora típica de Ti puro. Sin embargo, la presencia de partículas de  $Y_2O_3$  inhibe la formación de los estratos a esta temperatura y favorece la formación de una capa de óxido protectora relativamente densa. En la literatura se han propuesto varios mecanismos para explicar el aumento de la resistencia a la oxidación por la adicción de  $Y_2O_3$  o Y metálico<sup>43</sup>. En nuestro caso el mecanismo por el que el  $Y_2O_3$  mejora las propiedades de la capa de óxido no se ha podido establecer claramente.



*Figura 5.36: Propagación de grietas a partir de una partícula de rutilo nucleada sobre un microporo del sustrato de Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras exposición a 1173 K durante 150 h.*



La energía de activación para nuestras muestras se ha estimado de los diagramas de Arrhenius ajustando las velocidades de oxidación de la cinética parabólica a la ecuación (Fig. 5.34):

$$k_p = k_o e^{-\frac{Q}{RT}}$$

donde Q es la energía de activación de la formación de la capa de óxido. Los valores resultantes son 324 kJ/mol para el Ti P/M, y 314 kJ/mol para el Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los datos correspondientes a 1173 K no se han usado en estas estimaciones por ser evidente que el cambio de la estructura de la capa del óxido modifica el mecanismo. Estas energías de activación coinciden con los valores de la energía de activación de la difusión del oxígeno en rutilo encontrados en la literatura que varían entre 305 y 314 kJ.mol<sup>-1</sup> <sup>44</sup>. Por tanto, el mecanismo de oxidación parece estar controlado por difusión en volumen de oxígeno hacia el sustrato a través de la capa externa de óxido. En el caso del Ti fabricado por técnicas no pulvimetalúrgicas, las energías de activación medidas son mucho más bajas: entre 165 y 200 kJ.mol<sup>-1</sup> <sup>45</sup>, o 240 kJ.mol<sup>-1</sup> en el caso de oxidación en Ar/20%O<sub>2</sub> <sup>46</sup>. Estas diferencias se atribuyen a la estructura estratificada de la capa de óxido en el caso del material no pulvimetalúrgico, y a su ausencia en el caso del material pulvimetalúrgico.

## 5.5. Conclusiones

### 5.5.1. ECAP

El procesado mediante ECAP a 874 K induce una mejora cualitativa de las propiedades mecánicas del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M producido por HIP. Este material, que es completamente frágil a temperaturas inferiores a 473 K, adquiere una buena ductilidad a esta temperatura, después de la 1ª pasada de ECAP. Después de 3 pasadas siguiendo las rutas B<sub>A</sub> o B<sub>C</sub> las muestras se hacen dúctiles a 373 K. A esta temperatura, cuando el material se somete a 4 pasadas B<sub>A</sub>, se pueden alcanzar resistencias mecánicas tan altas como 986 MPa, y deformaciones de fractura del orden del 23 %. Esta resistencia mecánica supera ampliamente la del Ti CP o del Ti modificado de cualquier grado, y

también la de algunas de sus aleaciones comerciales<sup>47</sup>. Esto, unido a su gran resistencia a la oxidación a altas temperaturas, hace del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M procesado por ECAP un material que puede sustituir con éxito a otras aleaciones de Ti menos resistentes a la oxidación y corrosión en aplicaciones estructurales.

Los análisis de la microestructura demuestran que la mejora de las propiedades mecánicas del Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es debida al refinamiento de grano y al efecto del procesado ECAP sobre las partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Después de 4 pasadas, la eficacia del refinamiento parece ser similar para las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>, y menor para la ruta C.

La primera pasada de ECAP bajo las condiciones del presente trabajo indujo una textura de fibra incompleta caracterizada por dos componentes:  $(1\ 1\ \bar{2}\ \bar{2})[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$  y  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[\bar{1}\ 1\ 0\ 0]$ . Después de cuatro pasadas siguiendo las rutas A, B<sub>A</sub> o B<sub>C</sub>, esta textura se transformó en una fibra discontinua con orientación  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[0\ 0\ 0\ 1]$ . El procesado ECAP siguiendo la ruta C, en contra de las predicciones de los modelos clásicos de deformación, no causó la destrucción de la textura inducida por la pasada de ECAP inmediatamente anterior. En este caso las dos componentes de textura desarrolladas por la primera pasada de ECAP se mantuvieron después de la cuarta pasada.

### 5.5.2. Oxidación

Los resultados anteriores revelan la importancia de la ruta de producción sobre la resistencia a la oxidación del titanio. El Ti fabricado por ruta P/M tiene la velocidad de oxidación notablemente más baja que la del Ti puro no pulvimetalúrgico, y favorece la formación de una capa de rutilo relativamente densa hasta 1073 K. La capa estratificada de óxido típica que se forma en titanio puro preparado por técnicas convencionales es sustituida por una densa capa de rutilo en el caso de Ti P/M. La adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece la formación de una capa de óxido densa a 1173 K, lo que contribuye a la reducción significativa de las velocidades de oxidación comparada con la del Ti P/M a esta temperatura. Sin embargo, la adición de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta sensiblemente la velocidad de oxidación del Ti P/M a 973 y 1073 K.

## 5.6. Referencias

- 1 S.M.L. Sastry, P.J. Meschter, J.E. O'Neal, *Met. Trans. A*, 15, 1451 (1984)
- 2 S.M.L. Sastry, T.C. Peng, L.P. Beckerman, *Met. Trans. A*, 15, 1465 (1984)
- 3 V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, *Mat. Sci. Eng. A* 400-401 (2005)
- 4 V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, *Mat. Sci. Eng. A* 422 (2006)
- 5 C. Perrier, S. Naka, L. P. Kubin, *Scripta Metall.* 23 (1989) 477
- 6 S. Naka, L. P. Kubin, C. Perrier, *Phil. Mag. A* 63 (1991) 1035
- 7 D. Jia, Y. M. Wang, K. T. Ramesh, E. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 611
- 8 V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng. A* 299 (2001) 59
- 9 V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng. A* 303 (2001) 82
- 10 V. V. Stolyarov, L. Zeipper, B. Mingler, M. Zehetbauer, *Mat. Sci. Eng. A* 476 (2008) 98
- 11 I. P. Semenova, R. Z. Valiev, E. B. Yakushina, G. H. Salimgareeva, T. C. Lowe, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7354
- 12 R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 5
- 13 Y. Zhu, T. C. Lowe, T.G. Langdon, *Scripta Mater.* 51 (2004) 825
- 14 R. Z. Valiev, A. V. Sergueeva, A. K. Mukherjee, *Scripta Mater.* 49 (2003) 669
- 15 V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, *Mat. Sci. Eng. A* 343 (2003) 43
- 16 T. Aida, K. Matsuki, Z. Horita, T. G. Langdon, *Scripta Mater.* 44 (2001) 575
- 17 N. Hansen, *Metall. Mat. Trans. A* 32A (2001) 2917
- 18 I.J. Beyerlein y L.S. Tóth, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 427–510
- 19 D.H. Shin, I. Kim, J. Kim, Y.S. Kim, y S.L. Semiatin, *Acta Materialia*, 51 (2003) 983-996
- 20 Y.H. Li, Y.J. Chen, J.C. Walmsley, R.H. Mathinsen, S. Dumoulin, H.J. Roven, *Scripta Materialia* 62 (2010) 443-446
- 21 P.B. Berbon, N.K. Tsenev, R.Z. Valiev, M. Furukawa, Z. Horita., M. Nemoto, T.G. Langdon, *Metall. Mater. Trans.* 29A (1998) 2237
- 22 Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *Mater. Sci. Eng. A* 291 (2000) 46
- 23 G.G. Yapici, I. Karaman, *Materials Science and Engineering A* 503 (2009) 78–81
- 24 Z. Zeng, Y. Zhang y S. Jonsson, *Materials Science and Engineering A* 513–514 (2009) 83–90

- 25 *B. Beausir, L.S. Tóth, K.W. Neale, Acta Materialia 55 (2007) 2695–2705*
- 26 *S.Y. Li, I.J. Beyerlein, C.T. Necker, Acta Materialia 54 (2006) 1397–1408*
- 27 *S. Mahesh, I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, Scripta Materialia 53 (2005) 965–969*
- 28 *J. Beyerlein, R. D. Field, K. T. Hartwig, C. T. Necker J Mater Sci 43 (2008) 7465–7473*
- 29 *Y.S. Him, J. Kim, I. Kim, D.H. Shin. Actas 'Ultra fine-grain symposium II; 2002" Ed. Y.T. Zhu et al. (2002) 99–104*
- 30 *S. Li, A.A. Gazder, I.J. Beyerlein et al, Acta Mater 55 (2007) 1017*
- 31 *N.A. Enikeev, M.F. Abdullin, A.A. Nazarov et al, Int J Mater Res 98 (2007) 167*
- 32 *R.Z. Valiev, T. G. Langdon, Progress in Materials Science 51 (2006) 882-981*
- 33 *S. Li, Acta Materialia 56 (2008) 1031–1043*
- 34 *L. Dillamore, W. T. Roberts Metall. Rev. 10 (1965) 271-380*
- 35 *M.J. Philippe, M. Serghat, P. Van Houtte, C. Esling, Acta Metall. Mater. Vol. 43, N°4 (1995) 1619*
- 36 *S.F. Bradley, B. L. Adams, S. Ahmadi, M. Knezevic, Acta Materialia 57 (2009) 2339–2348*
- 37 *J. Stringer, B.A. Wilcox, R.I. Jaffee, Oxid. Met. 5 (1972) 11*
- 38 *F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, Oxid. Met. 44 (1995) 113*
- 39 *P. Perez, Corros. Sci. 49 (2007) 1172*
- 40 *Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit, Solid State Ionics 104 (1997) 89*
- 41 *P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London (1988)*
- 42 *M. Simnad, A. Spilners, O. Katz, Trans AIME J. Met. 7 (1955) 645*
- 43 *W. J. Quadackers, Werks. Korrs 41 (1990) 659*
- 44 *P.J. Harrop, J. Mater. Sci. 3 (1968) 206*
- 45 *J.E. Lopes Gomes, A.M. Huntz, Oxid. Met. 14 (1980) 471*
- 46 *Y. Park, D.P. Butt, Oxid. Met. 51 (1999) 383*
- 47 *M. J. Donachie, Titanium: A Technical Guide, 2<sup>nd</sup> Ed, ASM International (2000)*

## Capítulo 6 - Aleaciones de Ti de tipo $\beta$

Ya se ha comprobado en varios estudios que ciertas composiciones de aleaciones de Ti conteniendo elementos de los grupos IVa y Va cumplen con los tres *números mágicos* descritos por Saito *et al'* y presentan las características del Gum Metal. El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar algunas de esas composiciones, y averiguar si realmente pueden adquirir las propiedades mecánicas sugeridas, a saber:

- Módulo elástico bajo con una alta resistencia mecánica;
- Límite elástico muy alto;
- Comportamiento superplástico, que permita deformación en frío sin endurecimiento;
- Resistencia mecánica cercana a 2000 MPa;
- Coeficiente de expansión térmica próximo a cero en un amplio rango de temperaturas (característica *invar*);
- Módulo de Young constante entre 73 K y 523 K (característica elinvar).

Las aleaciones  $\beta$  Ti-31%Ta-12%Nb-8%Zr-2%V-O y Ti-36%Nb-2%Ta-3%Zr (% en peso) investigadas por Saito *et al'*, que satisfacen relativamente bien los tres mencionados *números mágicos*, adquieren las anteriores propiedades después de severos tratamientos termomecánicos. Para esta investigación, se produjo inicialmente las aleaciones mediante una ruta pulvimetalúrgica parecida a la empleada por Saito *et al'*, modificando sin embargo el tratamiento termomecánico, eligiéndose el procesado ECAP para la deformación severa del material. Los detalles de estas dos composiciones, así como la denominación empleada en el presente capítulo para referirse a cada aleación pueden encontrarse en la Tabla 6.1.

Composición (% peso)					Nomenclatura	B <sub>0</sub>	M <sub>d</sub> (eV)	e/a	T <sub>β</sub> <sup>1</sup>
Ti	Nb	Ta	Zr	V					
47	12	31	8	2	<b>A</b>	2,88	2,47	4,21	1009
59	36	2	3	/	<b>B35</b>	2,92	2,46	4,03	1044

Tabla 6.1: Composiciones de las aleaciones de tipo GUM Metal estudiadas

## 6.1. Aleación A: Ti-31%Ta-12%Nb-8%Zr-2%V

### 6.1.1. Procedimiento experimental

Se preparó medio kilo de polvo mezclando 235 g de Ti atomizado, 155 g de Ta, 60 g de Nb, 40 g de Zr y 10 g de V. El polvo se mezcló en una mezcladora Turbula® durante 4h. Para evitar la contaminación, todas las manipulaciones de los polvos se hicieron en una cámara de guantes cerrada bajo una atmósfera de Ar de alta pureza. Una vez mezclado, se prepararon piezas macizas empleando las dos rutas pulvimetalúrgicas presentadas en el Capítulo 2:

1. Se consolidaron aproximadamente 150 g del polvo mediante HIP tras encapsularlo en una lata de acero. El tratamiento de HIP se realizó a 1523 K durante 3 h, bajo una presión de Ar de 195 MPa. En este capítulo nos referiremos a esta aleación como material **AH**.
2. El resto del polvo se consolidó siguiendo un proceso en tres etapas sucesivas: i) compresión isostática en frío (CIP), ii) sinterizado en vacío y iii) HIP. Se prepararon dos probetas empleando moldes de silicona de sección cuadrada. El CIP se realizó a 2700 bares, manteniéndose la presión durante 2 min. El tratamiento de sinterizado en vacío se realizó durante 30 min a dos temperaturas distintas:
  - 1000 K, justo por debajo de la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$  – probeta **ASa**
  - 1273 K; por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$  – probeta **ASb**

El tratamiento HIP se realizó en las mismas condiciones que para el material AH.

3. Finalmente, parte del polvo sobrante se fundió por arco, preparándose dos barras. Este material se usó de referencia para las medidas de densidad y parámetros de

red, y nos referimos a él en el presente capítulo como **AF**.

### 6.1.2. Caracterización de los materiales

#### *El polvo*

La homogeneidad del polvo tras la mezcla se comprobó mediante SEM y EDAX. En la Fig. 6.1A se pueden distinguir por su morfología las partículas de Ti y Nb: las partículas esféricas son de Ti, mientras que las que tienen una forma poliédrica son de Nb. Los análisis de EDAX revelaron una distribución homogénea del Zr y Ta; en ocasiones también se pudieron distinguir partículas de V, entre las de Ti y Nb (regiones claras en la micrografía). Los diagramas de difracción de rayos X resolvían los picos de cada elemento presente en la mezcla (Fig. 6.1B).

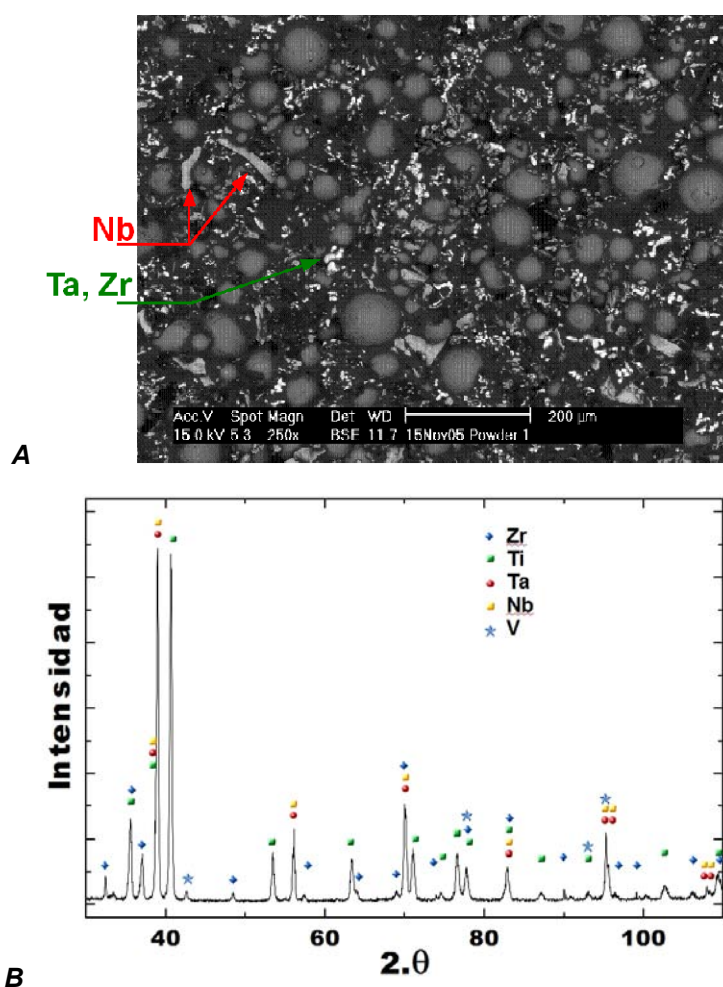
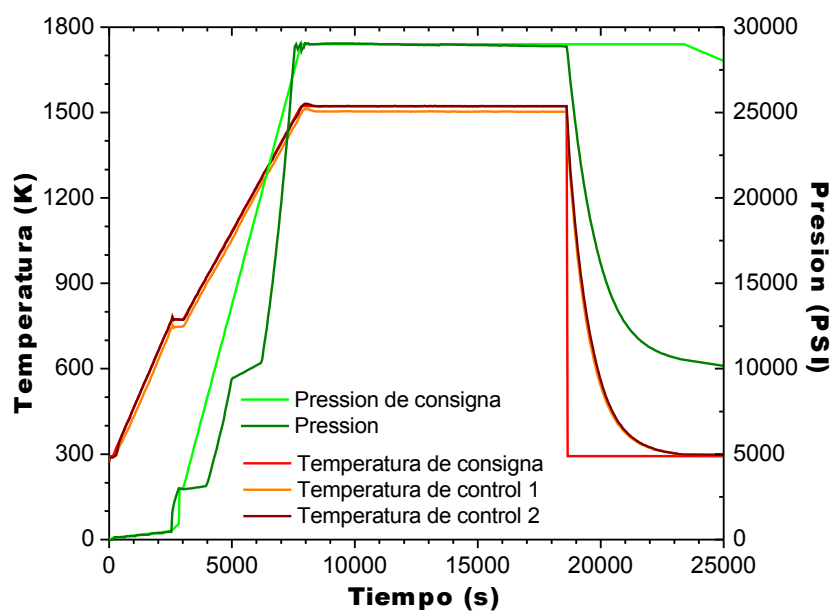


Figura 6.1: A) Imagen SEM, y B) Espectro de difracción de rayos X del polvo mezclado con composición A (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V)

### El material consolidado

En la Fig. 6.2A puede observarse el ciclo de HIP empleado para la preparación de las probetas AH, ASa y ASb. Tras el tratamiento de sinterizado el material AH se separó de la lata mediante mecanizado, obteniéndose el lingote que se muestra en la Fig. 6.2B, donde se observa claramente la densificación del polvo en la gran constricción experimentada por la lata cilíndrica de partida.



A



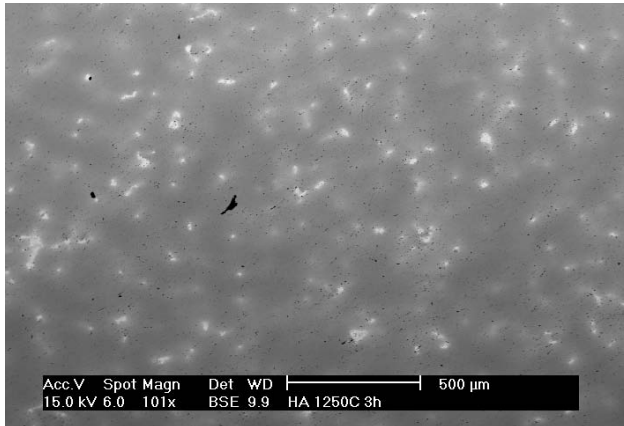
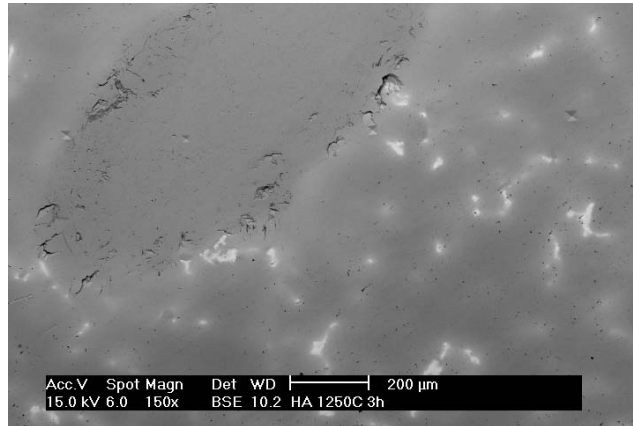
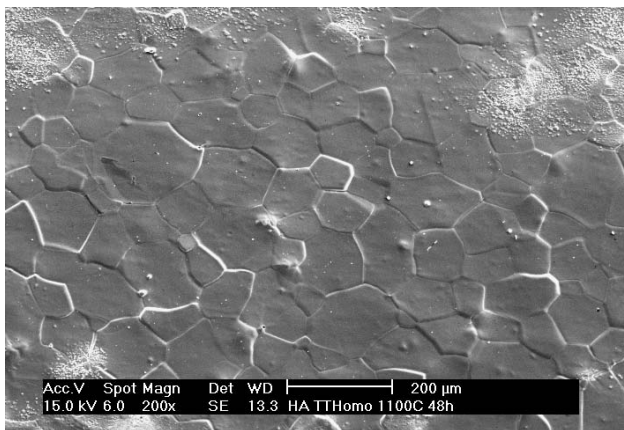
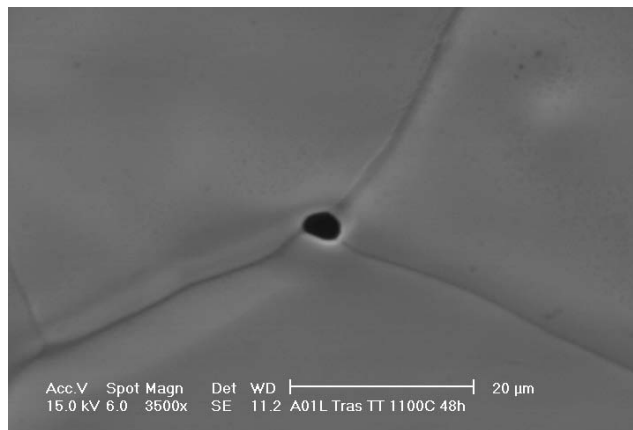
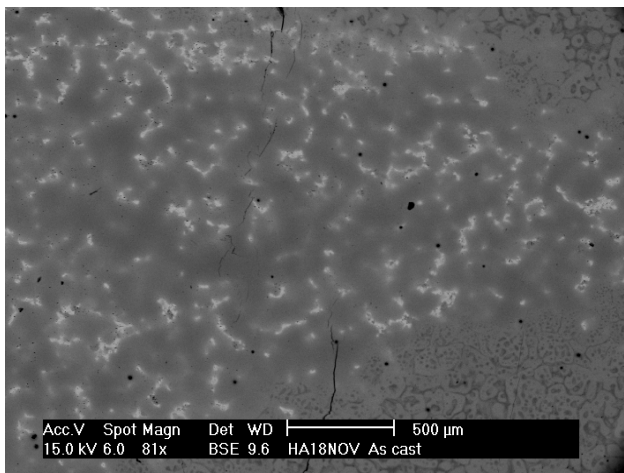
B

Figura 6.2: A) Ciclo del tratamiento HIP. La presión se controló manualmente para evitar un consumo excesivo de argón. B) lingote del material AH tras separarlo de la lata

Tras el sinterizado por HIP el material AH presentaba una microestructura con inhomogeneidades, como muestran las micrografías SEM de la Fig. 6.3. Parte del Ta permanecía sin alearse, encontrándose distribuido de manera homogénea por la matriz, y visible en las imágenes SEM en forma de manchas claras (Fig. 6.3A, B y C). Además,



algunas partículas grandes del material de partido, generalmente de Ti, permanecen sin alear (Fig. 6.3B).

**A****B****C****D****E**

*Figura 6.3: Material AH (Ti-31Ta-12Nb-8ZR-2V); A) y B) as-HIP; C) y D) tras el tratamiento de homogeneización. E) zona de la superficie del material, con una lamina de TiFe de espesor homogéneo que no superaba las 500  $\mu\text{m}$ .*

Al ser muy alta la temperatura de fusión de los elementos aleados sería necesario aumentar la temperatura y/o la duración del tratamiento para eliminar las inhomogeneidades del material. Sin embargo ambos parámetros están limitados por la cápsula de acero empleada: a 1600 K la difusión del Fe de la cápsula en la aleación es muy grande. Además, a 1273 K se forma TiFe en las paredes del material, favoreciendo aún más la difusión del Fe en el material, y fragilizándole en su periferia, como puede apreciarse en la Fig. 6.3E. Tras el HIP, el material se homogeneizó mediante un tratamiento de solución a 1373 K durante 48 h en un vacío de  $10^{-4}$  Pa. Este tratamiento produjo una aleación completamente homogénea con una microestructura equiaxial con un tamaño de grano de  $\sim 95 \mu\text{m}$ . El material sólo mostraba algunos poros dispersos en las uniones triples de grano, como se muestra en la Fig. 6.3D.

La consolidación en tres etapas: CIP/SINT/HIP, permitió el tratamiento de HIP sin necesidad de enlatar, eliminando la contaminación de la aleación con Fe. Sin embargo las aleaciones ASa y ASb preparadas mediante esta ruta resultaban más heterogéneas y porosas que la aleación AH, según revelaban las micrografías de SEM (Fig. 6.4) y las medidas de densidad recogidas en la Tabla 6.2.

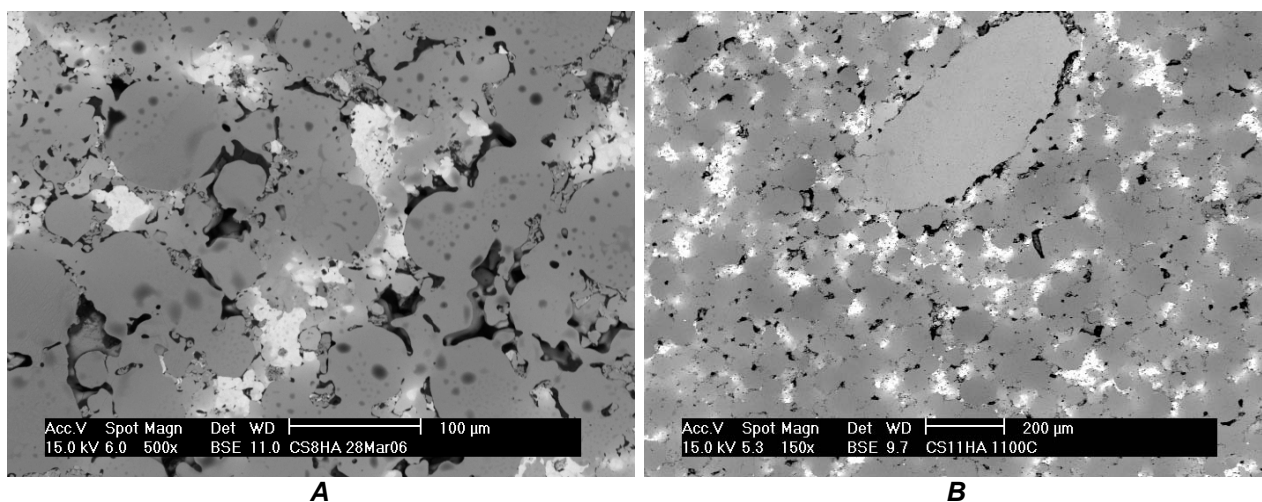


Figura 6.4: Aleación A (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V) preparado por CIP/SINT/HIP, tras HIP.  
A) Material ASa, y B) Material ASb

Material	Densidad en He (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidad en agua (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidad abierta (%)	Densidad teórica (g.cm <sup>-3</sup> )	Parámetros de red ( $\beta$ – Å)
<b>AF</b>	6,73 ± 0,01	6,67	0,8	6,5	3,304 (2)
<b>AH</b>	6,67 ± 0,01	/	/	6,47	3,309 (4)
<b>ASa</b>	6,54 ± 0,04	4,68	28,5	6,51*	3,303 (4)
<b>ASb</b>	6,51 ± 0,011	5,34	18,1	6,53	3,298 (10)

*Tabla 6.2: Densidades en He y agua de los distintos materiales A (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V). Las densidades teóricas se calcularon usando los parámetros de red obtenidos con el programa FullProf.*

*\* en el caso de ASa, la densidad se calculó considerando que todo el material estaba en fase  $\beta$*

A pesar de la aparente inhomogeneidad de los materiales AH, ASa y ASb, los análisis de EDAX y las medidas de difracción de rayos X parecen confirmar que todos los materiales están aleados y se encontraban en su totalidad en fase  $\beta$  (Fig. 6.5). Únicamente en el caso del material ASa puede apreciarse una presencia residual de fase  $\alpha$ , que corresponde a Ti sin alear. A partir de los espectros de rayos X se determinaron los parámetros de red, así como la densidad teórica obtenida a partir de ellos; estos valores se encuentran en la Tabla 6.2. En el caso de los materiales ASa y ASb, las densidades calculadas no son nada concordantes con lo que se observa en el SEM, al dar una densidad casi del 100 % referente al material AF.

Los resultados demuestran que las rutas empleadas producen un material poroso e inhomogéneo. Parece necesario aumentar la duración y/o la temperatura de los tratamientos de sinterizado y del tratamiento de HIP. Sin embargo en nuestro caso aumentar la temperatura del tratamiento HIP cuando se usa el encapsulado conlleva la formación de TiFe, como se ha mostrado anteriormente, así como la fragilización del material. Por lo tanto, se descartó esta ruta, a pesar de que podría proporcionar un material más denso, y se optó por emplear el proceso de CIP/SINT/HIP, buscando las condiciones óptimas del sinterizado previo al HIP a fin de mejorar la densidad y la homogeneidad del material.

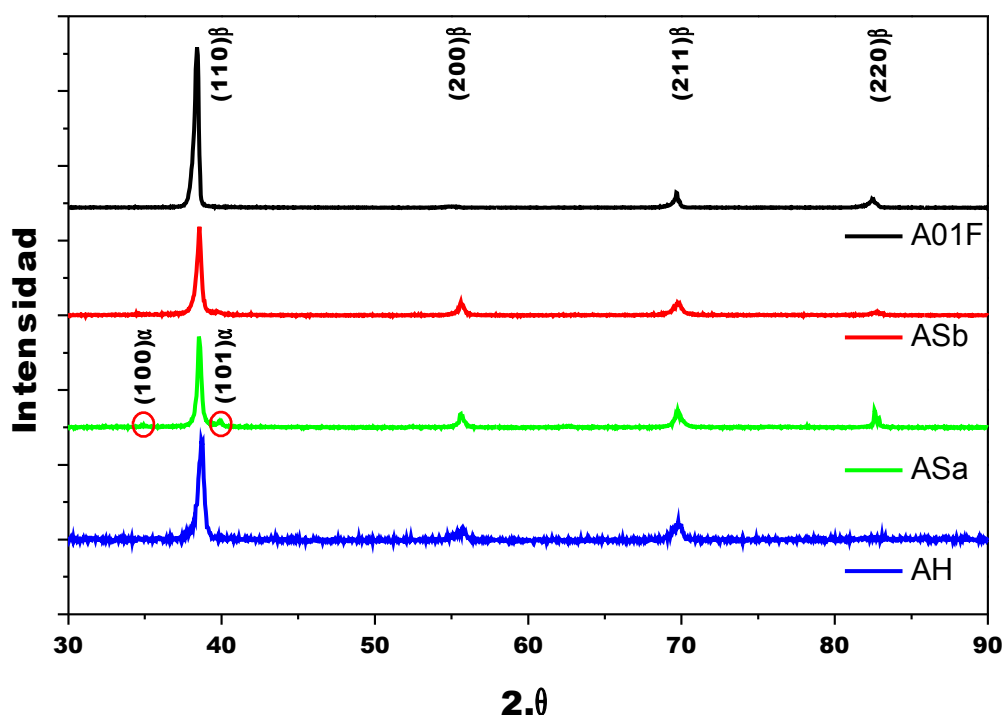


Figura 6.5: Espectros de difracción de rayos X de la aleación Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V, preparada por las diferentes rutas. Materiales AF, AH, ASa y ASb

Otras vías para mejorar la homogeneidad de la aleación sería partir de un polvo de menor tamaño. Esto no es actualmente realizable debido a la mayor presencia de impurezas presentes en tales polvos, especialmente en el caso de Ti, que impedirían la consecución de los números mágicos en la aleación.

Los materiales AH y AF se sometieron a tratamientos de homogeneización durante 48 h a 1373 K en vacío antes de los ensayos de tracción con el fin de homogeneizar el material y eliminar tensiones.

### 6.1.3. Propiedades mecánicas

#### *Dureza y módulo de Young*

La dureza y el módulo de Young en el material A obtenido por las diferentes rutas se muestran en la Tabla 6.3. El material AF de referencia, preparado mediante fundición por arco, mostraba una dureza alta de 3500 MPa. El tratamiento de homogeneización y de relajación de tensiones realizado no modificó este valor de manera

significativa. El material AH preparado por HIP, enlatado, mostraba un valor significativamente más bajo, debido a la porosidad y tamaño de grano del material. Además, las medidas realizadas en la proximidad del contorno exterior del lingote, donde el material estaba en contacto con la lata, mostraban un aumento importante de la microdureza, hasta doblar el valor del material de referencia AF cuando la medida se hacía a menos de  $\sim 2$  mm dentro del material, hasta doblar el valor del material de referencia AF. Esto se atribuyó a la difusión de Fe de la lata en la aleación, y a la presencia del TiFe.

En el caso de los materiales ASa y ASb, los valores de microdureza mostraban una gran dispersión, y se reducían a menos de la mitad de la del material de referencia. Esto se atribuyó a la porosidad presente en los materiales.

Material	Estado	HV (MPa)	Young (GPa)
AF	As cast	$3500 \pm 200$	/
	Homogeneizado	$3600 \pm 150$	/
AH	As cast	$2900 \pm 400$	/
ASa	As HIP	$1050 \pm 350$	39,3
ASb	As HIP	$1700 \pm 800$	41,3

Tabla 6.3: Dureza y módulo de Young de los materiales de composición A (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V), en función de la ruta de producción empleada

Las medidas del módulo de Young en los materiales ASa y ASb realizadas por la técnica de resonancia daban valores de  $\sim 40$  GPa.

Estos valores son más bajos que los valores de  $\sim 65$  GPa encontrados en la literatura, siendo de  $\sim 63$  GPa el más bajo encontrado, para una aleación de composición Ti-35Nb-7Zr-5Ta tras tratamiento termomecánico<sup>2,3,4</sup>. Esta discrepancia puede atribuirse a la alta porosidad del material<sup>5</sup>. De los materiales AF y AH no pudieron obtenerse medidas fiables debido a que el tamaño y geometría de los lingotes obtenidos no permitían obtener muestras adecuadas para este tipo de medidas.

### Ensayos de tracción

Se prepararon por electroerosión probetas planas de tracción del material AH con la geometría mostrada en el apéndice A-1.

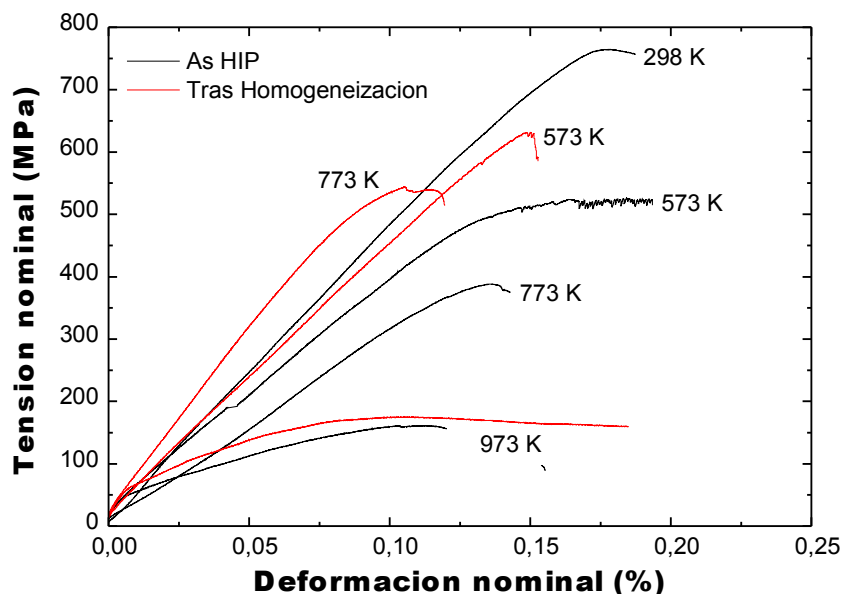
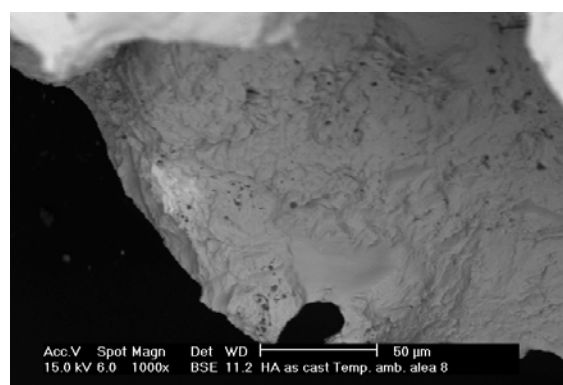


Figura 6.6: Efecto de la temperatura de ensayo sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de la aleación AH (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V), en estado as-HIP y tras el tratamiento de homogeneización

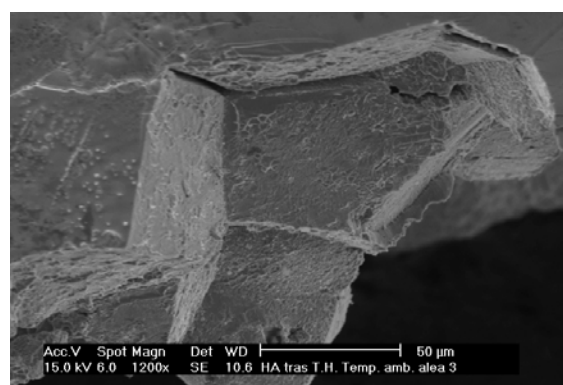
El material AH en condiciones *as-HIP* resultó ser frágil a temperatura ambiente, mostrando una resistencia de  $\sim 750$  MPa y una deformación de  $\sim 0,02\%$ , siendo la deformación plástica mínima (Fig. 6.6). El aumento de la temperatura de ensayo no dio lugar a una mejora en la ductilidad. El comportamiento del material homogeneizado fue similar aunque su resistencia mecánica fuera significativamente superior para  $T < 973$ K.

#### Características de la fractura

La fractografía del material AH en el estado *as-HIP* y tras el tratamiento de homogeneización se muestra en las Figs. 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10. A temperatura ambiente, el material, en estado *as-HIP* y tras el tratamiento de homogeneización, se fractura intergranularmente por falta de cohesión entre las fronteras de grano. Esta fractura parece estar ligada a la presencia de partículas precipitadas en las fronteras de grano, según se muestra en la Fig. 6.7A. A 573K, el modo de fractura cambia. En la Fig. 6.8 se aprecia exfoliación transgranular en los granos (Fig. 6.8B) y simultáneamente se forman *dimples* en muchas zonas de la superficie de fractura (Fig. 6.8C).



**A**

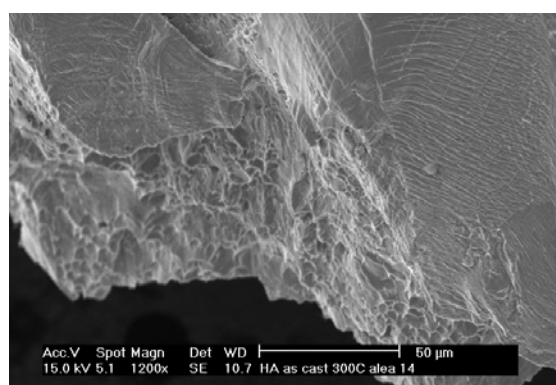


**B**

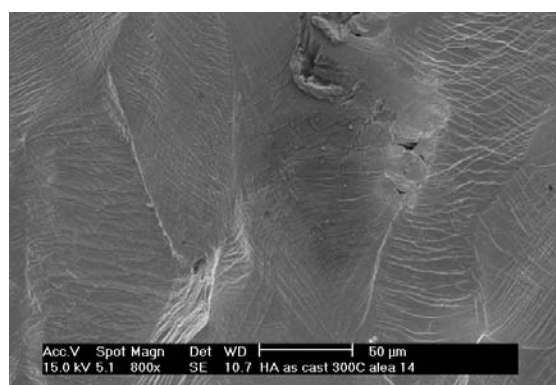


**C**

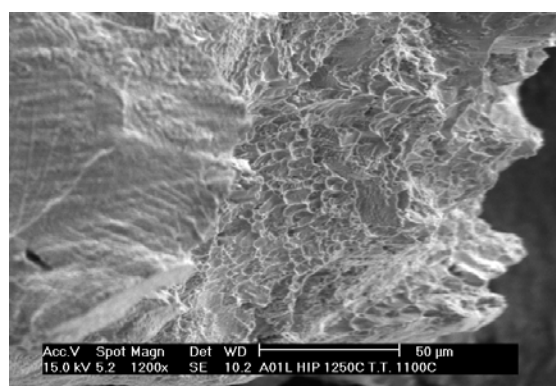
*Figura 6.7: mágenes de SEM mostrando la fractografía del material AH (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V) deformado a temperatura ambiente. A) AH as-HIP, B y C) tras el tratamiento de homogeneización*



**A**



**B**



**C**

*Figura 6.8: Imágenes de SEM mostrando la fractografía del material AH (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V) deformado a 573 K. A y B) AH as-HIP; C) tras el tratamiento de homogeneización*

A mayor temperatura las áreas de exfoliación y con dimples siguen visibles, sin apreciarse un cambio significativo en el tamaño de los dimples (Figs. 6.9 y 6.10).

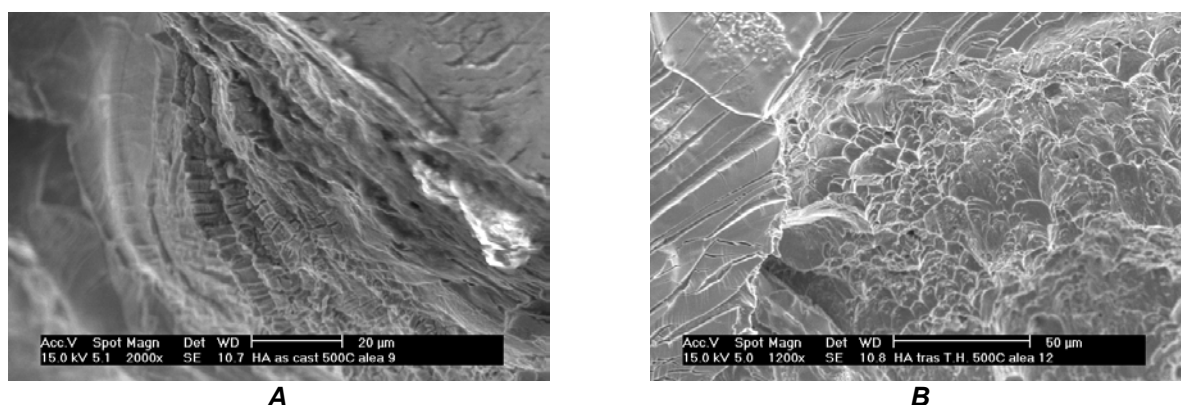


Figura 6.9: Imágenes de SEM mostrando la fractografía del material AH (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V) tras su deformación a 773 K: A) en estado as-HIP; B) homogeneizado.

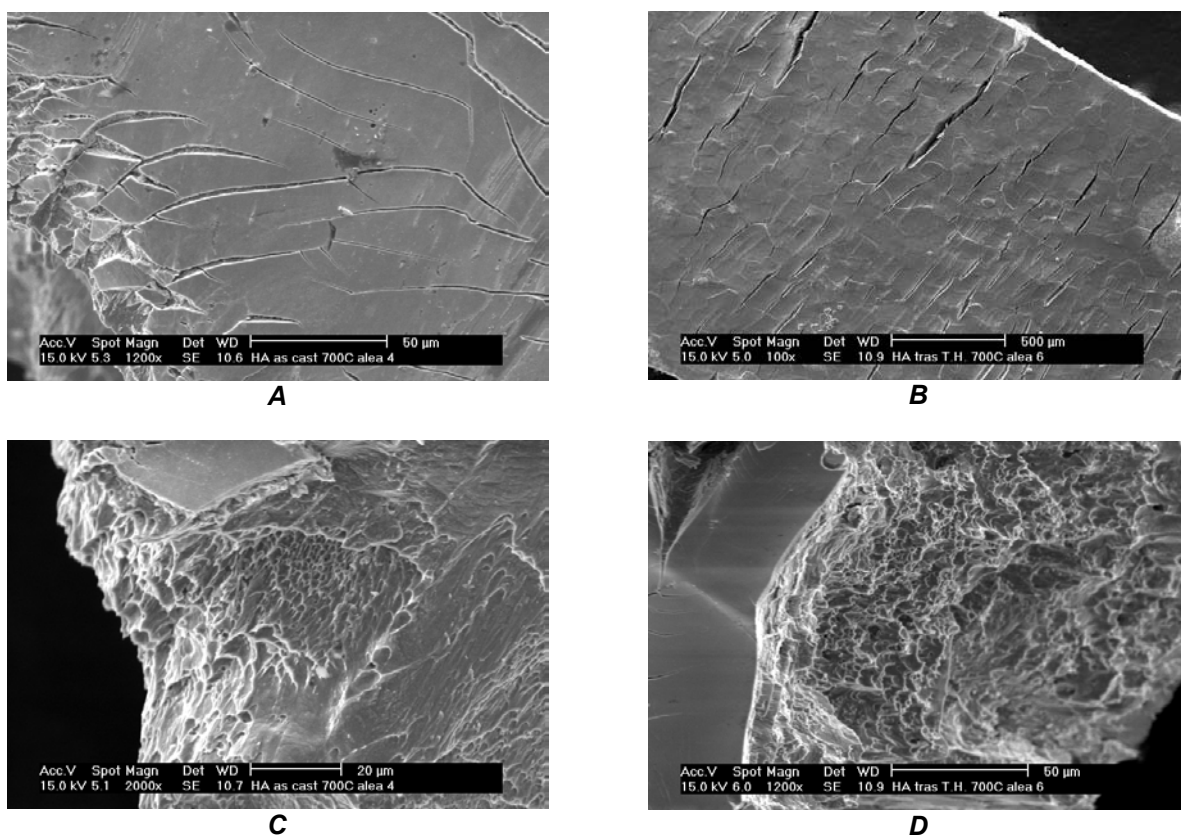


Figura 6.10: Imágenes de SEM mostrando la fractografía del material AH (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V) tras su deformación a 973 K: A) y C) en estado as-HIP; B) y D) homogeneizado.

#### 6.1.4. Conclusiones

Tras el análisis de las características microestructurales de los distintos materiales preparados, el material producido por la ruta AH parecía ser el más adecuado para investigar la posibilidad de inducir características de *Gum Metal* mediante



tratamientos termomecánicos severos, al tener una composición bastante homogénea y menor porosidad. Sin embargo, los ensayos de tracción realizados revelaron que el material obtenido era frágil tanto en el estado *as-HIP* como después de un tratamiento de homogeneización de 48 h a 1373 K. Esta fragilidad impedía someter el material a tratamientos de deformación severa que pudieran mejorar cualitativamente sus propiedades mecánicas.

## 6.2. Aleación B: Ti-Nb-Ta-Zr preparado por P/M

Como consecuencia de los resultados obtenidos para la aleación A (Ti-31Ta-12Nb-8Zr-2V), se optó por cambiar la técnica de preparación y probar con otras composiciones. Al método de preparación utilizado se le aplicaron las modificaciones siguientes:

- **Aleado mecánico de los polvos.** Los resultados obtenidos con la aleación A sugieren partir de polvos aleados. Se optó por emplear el aleado mecánico, controlando los parámetros de trabajo para evitar los problemas de soldadura en frío característica del polvo de Ti<sup>6</sup>.
- **Consolidación.** La técnica de HIP y encapsulado en acero, y las tres etapas CIP/SINT/HIP se probaron en las nuevas aleaciones B, pero aplicando nuevas condiciones de sinterizado en vacío y de HIP.
- **Tratamientos termomecánicos.** Las aleaciones se sometieron a forja con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas.

### 6.2.1. Aleado mecánico:

Los primeros ensayos de molienda se hicieron con distintos lotes de polvo de la aleación B35, con composición Ti-36Nb-2Ta-3Zr. En total se realizaron siete ensayos con diferentes condiciones de molienda, resumidas en la Tabla 6.4.

Los polvos B35-1 y B35-2 se mezclaron previamente durante 4 horas en la mezcladora Turbula®. Esto nos permitió empezar directamente con la molienda, una vez introducido el material en el molino *attritor*. Sin embargo, resultaba más conveniente hacer

la mezcla en el *attritor* a baja velocidad para los siguientes experimentos, al evitar así riesgos de contaminación durante otra etapa más de manipulación del polvo. Por lo tanto, para los siguientes lotes de polvo (B35-3 a B35-7) la mezcla se realizó directamente en el *attritor* durante 1 a 3 horas a 25 rpm. Tras las 3 horas de mezclado se iniciaba el propio ciclo de molienda.

Nombre	Carga (g)	Mezcla*	Molienda			
			Ratio B/P	Duración (h)	Velocidad (rpm)	Característica
B35-1	250	T-4h	13,5/1	83	250 a 450	
B35-2	250	T-4h	57/1	4	450	
B35-3	500	A-3h	13,5/1	36	450	
B35-4	500	A-2h	13,5/1	36	450	
B35-5	800	A-2h	17/1	36	200	Ácido esteárico
B35-6	250	A-1h	130/1 a 54/1	8,25	200	Introducción fraccionada
B35-7	500	A-1h	65/1 a 27/1	14	200	Introducción fraccionada

Tabla 6.4: Condiciones de molienda para la aleación B35

\* T: mezcla en la *Turbula*®; A: mezcla en el *attritor* a baja velocidad

Para analizar la eficacia de cada proceso de molienda, se analizaban 3 aspectos del polvo tras el molido:

- la cantidad de polvo recuperada, es decir, rendimiento de la molienda;
- la composición de las partículas de polvo y la contaminación;
- la morfología de las partículas molidas

### El rendimiento

Las pruebas iniciales se realizaron con los polvos B35-1, B35-3 y B35-4. Para estos polvos la molienda consistió en ciclos parciales de molienda continua de 12 a 24 horas a alta velocidad, con algunas paradas cortas para sacar muestras y analizar la evolución del polvo. Estos ciclos producían unos rendimientos muy bajos, del orden del 10 % del polvo introducido en el caso del polvo B35-1. Esto era debido a la soldadura en frío que aparecía entre el material y las paredes y las bolas del *attritor*. Para evitar este problema se probaron dos métodos:

1. Añadir al polvo un PCA antes de moler, por ejemplo ácido esteárico<sup>7</sup>. Esta técnica

se probó con el polvo B35-5.

2. Disminuir la duración de los ciclos y su velocidad. Este método se usó para los polvos B35-2 y B35-4 a B35-7.

En el caso del uso de PCA para el polvo B35-5, se empleó un 1% en peso de ácido esteárico, y ciclos intermitentes de 2h de duración a 200 rpm, con 1 hora de descanso. El rendimiento del proceso mejoró pues se recuperó un 40% del polvo inicial. El material resultante se encapsuló y se sinterizó mediante HIP. El resultado fue un material muy frágil. La concentración de carbono era del 0,55% en peso, demasiado alta para una aleación de titanio con buenas propiedades mecánicas. En la literatura<sup>7,8</sup> se encuentran resultados similares en el procesado de polvo de titanio mediante otros dispersantes con base de carbono, obteniéndose en todos los casos un material final frágil. Por lo tanto, no parece que el uso de aditivos, tal como el ácido esteárico, para facilitar el procesado del polvo pueda originar una mejora de las propiedades mecánicas del material aleado.

La otra alternativa consistía en disminuir el tiempo de molienda y su velocidad. En el caso de los polvos B35-2, B35-4 y B35-5, se aplicaron ciclos intermitentes de 2h de duración a 200 rpm, con 1 hora de descanso. Se observó una mejora en el rendimiento, recuperándose un mínimo de ~30 % del polvo de partida. Sin embargo el rendimiento seguía siendo muy bajo. Por lo tanto para los polvos B35-6 y B35-7 se acortaron aún más los tiempos de molienda, aplicándose ciclos de 5 minutos de duración a alta velocidad, alternados con 10 minutos de molienda a baja velocidad, siguiendo algunos resultados encontrados en la literatura<sup>9,10</sup>. Además, para ambos polvos, se introdujo el polvo por fracciones, empezando con los polvos con menos riesgo de soldadura en frío (Nb, Ta, Zr), y luego introduciendo el titanio escalonadamente, en tres pasos, después de cada hora de molienda. Este método fue efectivo, al permitir recuperar más del 80% del polvo de partida. Este rendimiento coincide con el obtenido por Zog *et al.*<sup>5,6</sup> con un molino horizontal.

La descarga del polvo del molino se realizó utilizando una cámara estanca con una atmósfera de Ar. La descarga se realizó también de manera escalonada, en ciclos iguales a los de molienda: 5 minutos a alta velocidad, seguidos de 10 minutos a baja

velocidad, para una descarga total de 1 hora a alta velocidad.

### Contaminación

Aun sin añadir ácido esteárico la molienda produce cierto nivel de contaminación en el polvo aleado, a pesar de que la molienda se realizaba bajo un flujo constante de Ar en el molino. En la Fig. 6.11 se recoge el contenido en C y O en función de la duración de la molienda del polvo B35-1. En todas las condiciones de molienda estudiadas, salvo en la que se usó PCA, la contaminación de C se mantuvo por debajo  $\sim 0,03$  % en peso durante las 50 primeras horas de molienda. A partir de ahí, el contenido en C aumenta rápidamente quedándose en  $\sim 0,09$  % en peso al final de la molienda (83 horas). En el material sinterizado el contenido en carbono resulto ser algo más bajo,  $\sim 0,074$  % en peso. De otra parte, la contaminación por O se mantuvo baja durante el proceso de molienda, sin superar el 0,01 % en peso.

El polvo final también presentó cantidades no despreciables de Fe y Cr, superiores a las impurezas iniciales presentes en los polvos de partida empleados. Esta contaminación se debe al desgaste del acero del medio de molienda del polvo (bolas y paredes de la *attritor*).

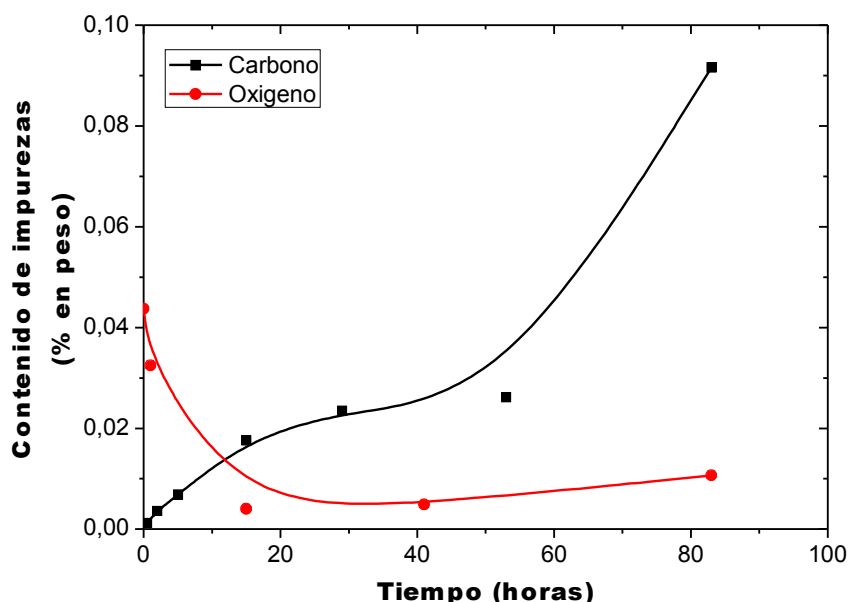


Figura 6.11: Contaminación con carbono y oxígeno del material B35-1, en un caso de molienda continua.

### *Características del polvo molido*

La morfología y la composición del polvo final se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Las imágenes mostradas en la Fig 6.12 ilustran la evolución de la forma y del tamaño de las partículas del polvo durante la molienda. Las imágenes se obtuvieron mediante electrones retrodispersados, por lo que el contraste indica la diferencia de composición entre las partículas. En el material sin moler (Fig. 6.12A) y después de 4 horas de molienda (Fig. 6.12B), se siguen distinguiendo los diferentes polvos de partida de la aleación, especialmente las partículas esféricas iniciales de Ti. Algunas de estas partículas mantendrán esa forma hasta casi el final de la molienda. Las demás partículas desaparecen poco a poco, aleándose con los demás elementos formando una única fase. Se observa cómo va aumentando el tamaño de los aglomerados de partículas en una primera parte, hasta las 12 horas de molienda (Fig.6.12C-D); después de 12 horas las partículas se hacen más planas (Figs. 6.12E-F). Al final, tras 36 horas de molienda, el polvo es bastante homogéneo en tamaño, forma y composición.

Esta evolución del polvo se observa también en los espectros de difracción de rayos X (Fig. 6.13). Al principio, y debido a que la estructura del Nb y Ta es bcc, y la del Zr y Ti hcp, y sus parámetros de red muy próximos, durante las etapas iniciales de molienda los diagramas de difracción muestran los picos más intensos correspondientes a cada una de esas estructuras cristalográficas iniciales. A medida que el Nb y Ta se alean con el Ti y el aleado progresa, la fracción de fase hcp se va reduciendo y los picos correspondientes a esta fase desaparecen en el diagrama de rayos X. Al final de la molienda no se detectó la presencia de la fase hcp.

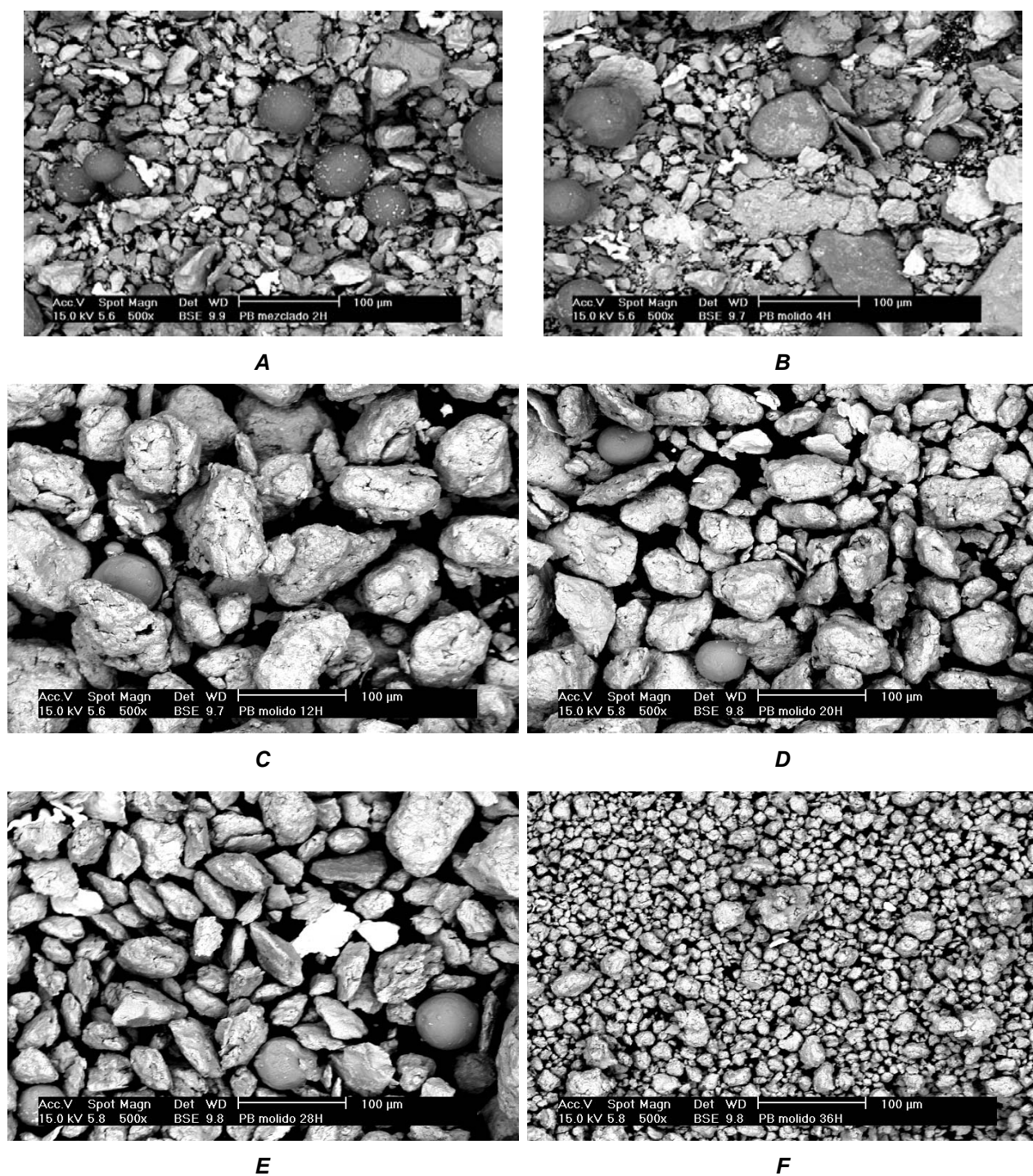


Figura 6.12: Evolución de la morfología de las partículas durante la molienda del material B35-1: A) sin moler; y después de B) 4 h, C) 12 h, D) 20 h, E) 28 h, F) 36 h de molienda.

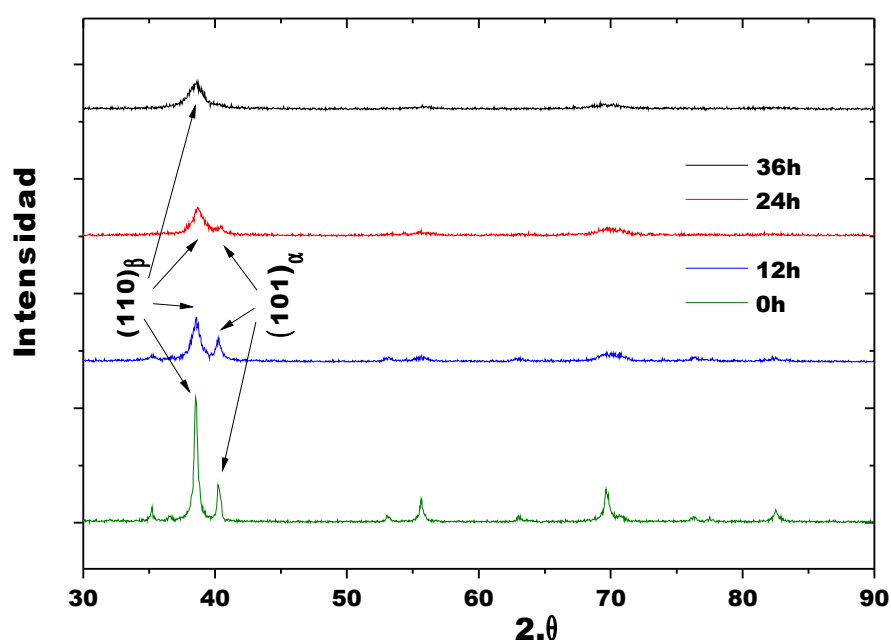


Figura 6.13: Evolución de los espectros de difracción de rayos X del polvo B35 con la duración de la molienda

### Condiciones elegidas y conclusiones

El simple mezclado de los polvos de partida en la mezcladora Turbula® no permitía la preparación de aleaciones adecuadas a nuestros propósitos, independiente de la ruta de consolidación usada, como se pudo comprobar en el caso de la aleación A. Las características de los polvos mezclados limitaban las condiciones de tratamientos de consolidación.

Los experimentos de aleado mecánico en un molino vertical de tipo *attritor* nos han permitido establecer unas condiciones de molienda favorables para obtener el polvo completamente aleado. Escalonando la carga de los polvos de partida en el *attritor*, y aplicando ciclos alternos de molienda a alta y baja velocidad y de poca duración, se consiguió obtener el polvo aleado con las características deseadas de composición, sin grandes pérdidas de polvo por adherencias a la cámara y bolas. Las condiciones de molienda empleadas para la elaboración de los polvos B35-6 y B35-7 han sido las seleccionadas para la preparación de las restantes aleaciones investigadas.

### 6.2.2. Consolidación del polvo molido

El polvo prealeado obtenido tras la molienda facilitó los mecanismos de sinterizado. Se exploraron para el polvo molido las dos vías de preparación ya descritas para el polvo mezclado: CIP/SINT/HIP de una parte y HIP enlatado de otra.

A pesar de los problemas de rendimiento encontrados para los ensayos de molienda de los polvos B35-1 a B35-4, se empleó el polvo recuperado para hacer pruebas con los tratamientos de sinterizado. Los primeros resultados nos enseñaron que sólo podían consolidarse por CIP los polvos de tamaño  $< 400 \mu\text{m}$ . Las probetas que se intentaron preparar con polvos de mayor tamaño o no eran consistentes, o el molde acababa rompiéndose al ser la acritud del polvo demasiado alta para obtener su consolidación mediante CIP, perdiéndose el polvo en el proceso.

Con el polvo B35-1 se consiguió preparar una probeta por la ruta CIP/SINT/HIP, empleándose unos 30 g de polvo para rellenar el molde de silicona de sección cuadrada. Las condiciones fueron las mismas que para el material ASa, a saber: CIP a 2700 bar, manteniéndose la presión durante 2 min, sinterizado durante 30 min a 1100 K en un vacío de  $\sim 10^{-4}$  Pa, y HIP a 1523 K y 195 MPa durante 3 h. En este capítulo nos referiremos a esta aleación como material **B35Sa** (ver Tabla 6.5).

Del polvo B35-3 se prepararon 6 probetas por la ruta CIP/SINT/HIP, empleándose moldes de silicona de sección circular. Para estas probetas se necesitaron unos 20 g de polvo para cada molde. El CIP y el sinterizado se realizaron en las mismas condiciones que para la aleación ASa, sin embargo se modificaron las condiciones de HIP, separando en 3 grupos de 2 las probetas preparadas para esa etapa:

1. HIP a 1323 K durante 3 h a 195 MPa – material **B35H10**;
2. HIP a 1423 K durante 1 h a 195 MPa – material **B35H11**;
3. HIP a 1523 K durante 3 h a 195 MPa – material **B35H12**.

Con los polvos B35-5 y B35-7, se prepararon 3 latas grandes, conteniendo  $\sim 230$  g de polvo cada una. Tras degasificar el polvo y sellar las latas, se realizó el tratamiento de sinterizado por HIP para cada lata, en tres ciclos similares: 1523 K durante



3 h y bajo una presión de argón de 195 MPa. Tras el HIP, el material B35-5 se sometió a un tratamiento de homogeneización a 1323 K durante 3 h, tras el cual fue templado directamente dentro de la lata. El temple se realizó en salmuera a 263 K. El objetivo del temple era intentar asegurarse de tener un material en fase  $\beta$ . El hecho de realizarlo en la lata podía fomentar más difusión del Fe en la aleación, pero ello permitía realizar el tratamiento térmico a todo el material, sin riesgo de que éste se oxidase durante el temple. En este capítulo nos referiremos al material templado como **B35T**.

Para la aleación B35-7, el material encapsulado se forjó a  $\sim 1373$  K hasta una reducción de espesor de  $\sim 40\%$  (ver Fig. 6.14). La temperatura fue elegida a fin de garantizar el procesamiento del material en el campo  $\beta$  del Ti, siendo la temperatura de la transición alotrópica  $\alpha \rightarrow \beta$  del orden de 1100 K para nuestra aleación (ver Tabla 6.1). El material obtenido tras la forja se denomina **B35Fo**. La otra lata se mantuvo como referencia, y se refiere como **B35L**.

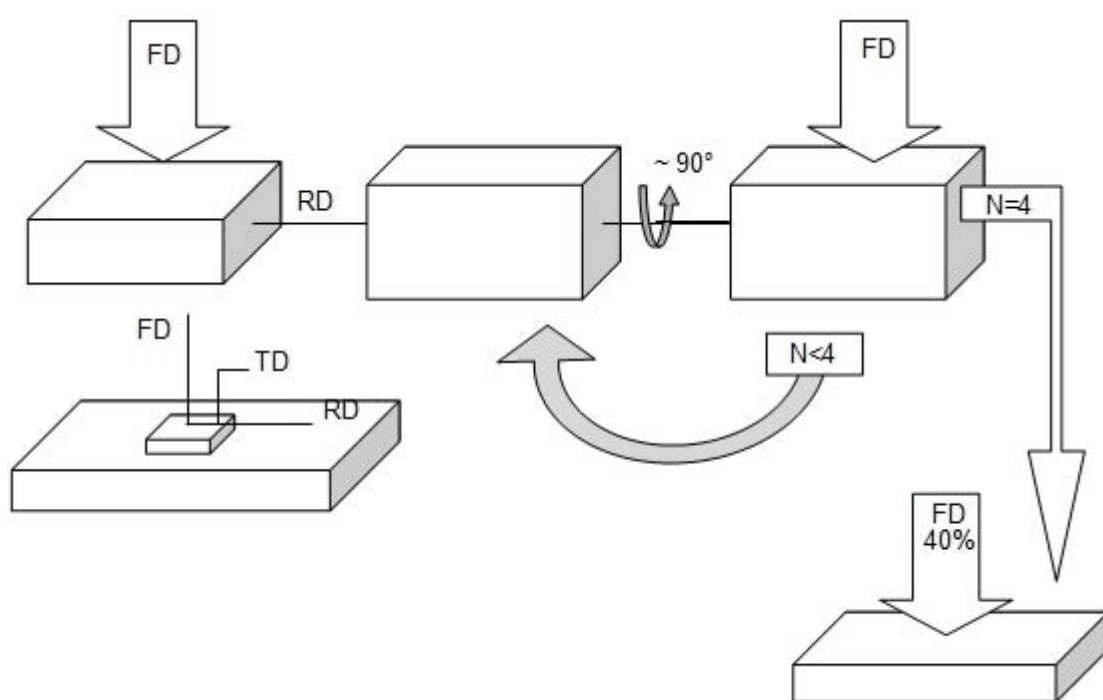


Figura 6.14: Orientación y rotación del bloque de material durante el proceso de forja

El polvo B35-6 se consolidó empleando la ruta CIP/SINT/HIP. Con el polvo recuperado tras la molienda se prepararon 5 moldes de sección circular, conteniendo

cada molde unos 37 g de polvo. El CIP se realizó a 2500 PSI manteniéndose la presión durante 2 min. El tratamiento de sinterizado se realizó a una temperatura más alta y con una mayor duración que los realizados para la aleación A: 16h a 1573 K en un vacío de  $\sim 10^{-4}$  Pa. El HIP se realizó a 1623 K y 195 MPa durante 3 h. El material obtenido tras el HIP del polvo B35-6 se refiere como **B35SI**.

En la Tabla 6.5 se hace un resumen de las distintas rutas empleadas, así como las condiciones particulares de cada una, tratamientos de sinterizado y HIP. También se repiten las referencias de cada material en el estado *as-HIP* o *as-tratado* (temple o forja).

Polvo	Ruta de consolidación			Numero de probetas	Material
		SINT	HIP		
<b>B35-1</b>	CIP/SINT/HIP	1000 K / 30 min	1573 K / 3 h	1	<b>B35Sa</b>
<b>B35-3</b>	CIP/SINT/HIP	1000 K / 30 min	1323 K / 3 h	2	<b>B35H10</b>
			1423 K / 1 h	2	<b>B35H11</b>
			1523 K / 3 h	2	<b>B35H12</b>
<b>B35-5</b>	HIP + Templado	/	1523 K / 3 h	1	<b>B35T</b>
<b>B35-6</b>	CIP/SINT/HIP	1573 K / 16 h	1573 K / 3 h	5	<b>B35SI</b>
<b>B35-7</b>	HIP + Forja uniaxial HIP	/	1573 K / 3 h	2	<b>B35Fo</b> <b>B35L</b>

Tabla 6.5: Rutas de consolidación empleadas para cada polvo preparado por aleado mecánico.

### 6.2.3. Caracterización de los materiales *as-consolidados*

#### *Ruta CIP/SINT/HIP*

El comportamiento del material B35 durante el sinterizado es distinto al observado para la aleación A, como puede observarse en las Figs. 6.15 y 6.16 y en la Tabla 6.6. Para el material **ASa**, se consideró que tanto la temperatura como la duración del tratamiento eran demasiado bajos, el resultado estando un material muy poroso e inhomogéneo (Fig. 6.4). Como se comentó anteriormente, se consideró que los parámetros de sinterizado no eran adecuados, principalmente debido a la baja temperatura y corta duración del proceso. Sin embargo, para el material **B35Sa**, preparado en las mismas condiciones, la porosidad fue mucho menor, estando muy cercana a la del material **ASb**, sinterizado a una temperatura 273 K más alta (Tablas 6.2 y 6.6). El cambio de tratamiento de HIP para el material B35 a solo una 1 hora a 1423 K

resultó ser tan efectivo en la densificación como el tratamiento a 1523 K durante 3 h aplicado al material **ASa**. En el caso del material **B35H12**, con tal tratamiento a 1523 K durante 3 h se obtuvo una porosidad abierta de un 6 %. Al comparar las porosidades obtenidas para los materiales **B35Sa** y **B35H12**, consolidados en condiciones iguales, se deduce que las características del polvo en si, después de la molienda mecánica, tienen una gran influencia sobre los tratamientos de sinterizado.

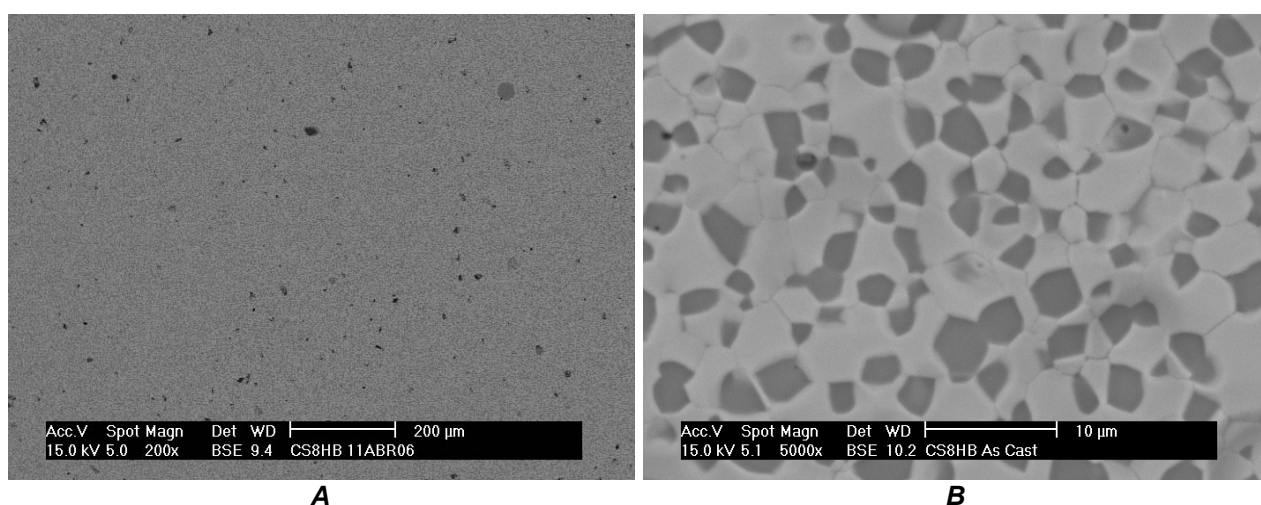


Figura 6.15: Micrografías SEM del material B35Sa (Ti-36Nb-2Ta-3Zr) en el estado as-HIP

Material	Densidad en He (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidad en agua (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidad abierta (%)	Parámetros de red (Å)	
<b>B35Sa</b>	5,41 ± 0,02	4,40	18,6	$\beta$ $\alpha$	3,2488 2,9826 / 4,801
<b>B35H10</b>	5,71 ± 0,01	3,79	33,7	$\beta$ $\alpha$	3,2794 2,9746 / 4,788
<b>B35H11</b>	5,84 ± 0,01	4,30	26,3	$\beta$ $\alpha$	3,2771 2,9752 / 4,783
<b>B35H12</b>	5,79 ± 0,01	5,44	6,0	$\beta$ $\alpha$	3,2875 2,9798 / 4,794
<b>B35SI</b>	5,32 ± 0,01	4,90	7,9	$\beta$ $\alpha$	/

Tabla 6.6: Densidades en He y agua de los distintos materiales B35 (Ti-36Nb-3Zr-2Ta) preparados por la ruta CIP/SINT/HIP, en el estado as-HIP

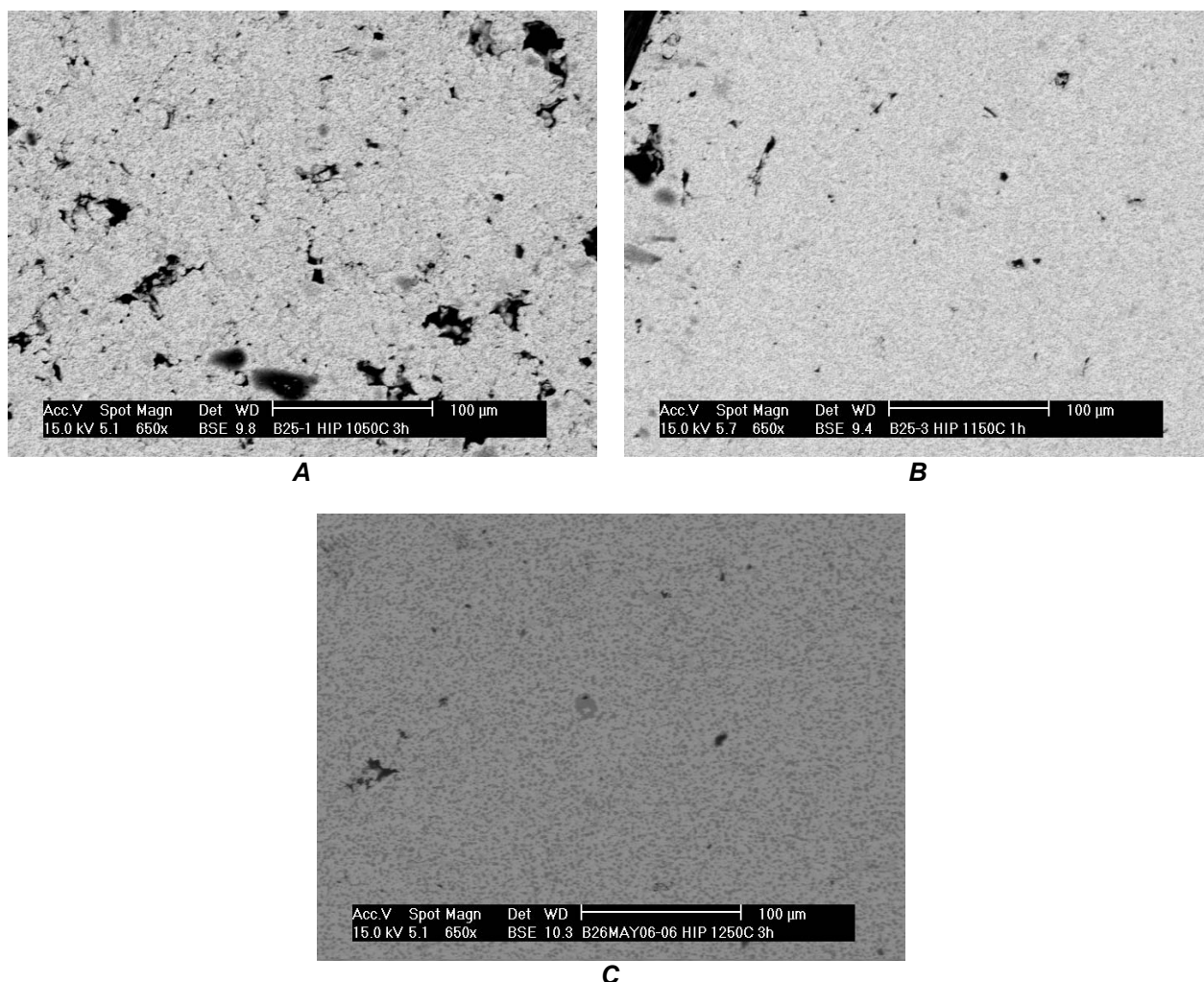


Figura 6.16: Micrografías SEM del material B35H (Ti-36Nb-2Ta-3Zr) en el estado as-HIP. A) B35H10, B) B35H11, y C) B35H12

Otra diferencia entre los materiales **A** y **B35** es la homogeneidad del material consolidado. En el caso de la aleación **A**, no se lograba la completa aleación de los distintos elementos, dando lugar a un material muy inhomogéneo, con partículas de los elementos de partida todavía visibles en la microestructura (Fig. 6.4). En el caso de los materiales B35, no se discierne ninguna partícula de los polvos de partida, confirmando que la molienda mecánica ha permitido alear los diferentes elementos de manera eficiente. Sin embargo, el material no se encuentra completamente en fase  $\beta$ , como era esperado, sino que presenta una microestructura con dos fases, con granos equiaxiales del orden de 1-2  $\mu\text{m}$  (Fig. 6.15B). Los espectros de difracción de rayos X confirmaron que las dos fases presentes eran  $\alpha+\beta$  (Fig. 6.17). Los análisis con EDAX demostraron que la

fase  $\alpha$  (granos oscuros) contenía un alto porcentaje en Ti, mientras la matriz  $\beta$  tenía una composición más parecida a la buscada (Tabla 6.7). También se detectó en todos los materiales la presencia de Fe, generalmente del orden de 1-2 % en peso, procedente del proceso de molido mecánico. La presencia del Fe en el polvo podría explicar la diferencia de comportamiento en el sinterizado de los materiales A y B35, al favorecer su presencia el sinterizado del Ti<sup>11</sup>.

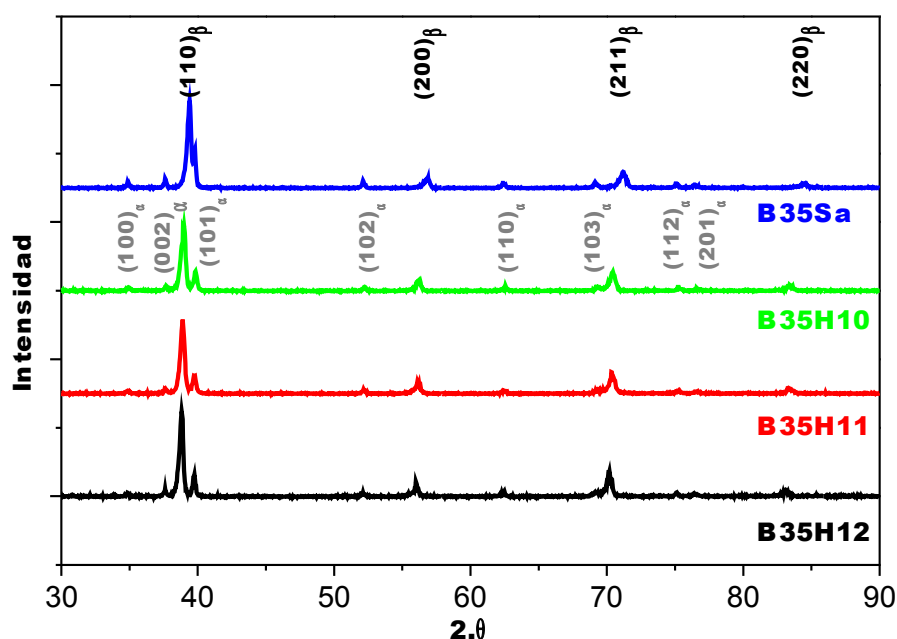


Figura 6.17: Espectro de difracción de rayos X de los materiales B35Sa, B35H10, B35H11 y B35H12 (Ti-36Nb-2Zr-3Ta)

Elemento	B35Sa		B35H10		B35H11		B35H12	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Ti	85-95 %	45 %	70 %	45 %	58 %	45 %	80 %	45 %
Nb	6-10 %	40 %	20 %	38 %	29 %	37 %	11 %	39 %
Zr	0-2 %	2 %	6 %	11 %	8 %	11 %	5 %	8 %
Ta	0-3 %	6 %	3 %	3 %	3 %	5 %	3 %	6 %
Fe	/	7 %	1 %	2 %	2 %	2 %	1 %	2 %

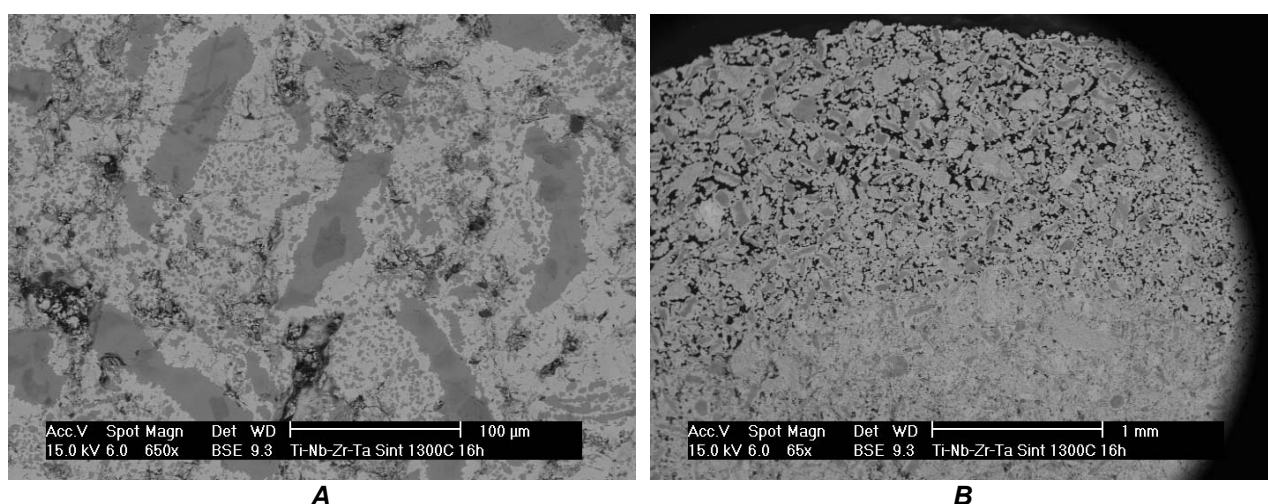
Tabla 6.7: Diferencias en composición de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en las aleaciones B35 consolidadas mediante la ruta CIP/SINT/HI

En el caso de sinterizar el material **B35SI**, sinterizado a más alta temperatura y durante 16 horas, el resultado fue un material muy inhomogéneo, con una porosidad

importante que puede apreciarse en la Fig. 6.18. A pesar de las buenas características del polvo tras la molienda mecánica, la acritud del polvo parece haber arrancado parte del material del molde durante el CIP, contaminándose la superficie de la probeta con partículas de silicona e impidiendo una buena compactación. El resultado fue un material con porosidad abierta, adentrándose los poros un milímetro por debajo de la superficie (Fig. 6.18B). Estos resultados, igual que los obtenidos con el Ti reforzado con  $Y_2O_3$ , son otra demostración de que la morfología del polvo puede influir sobre el proceso de CIP y los siguientes tratamientos de sinterizado. La porosidad resultante, al ser abierta, impide la aplicación del HIP, que no sería en este caso eficaz, y solo actuaría como un tratamiento de sinterizado suplementario sin compresión isostática.

#### *Ruta de HIP Encapsulado*

El polvo **B35-5**, con un contenido de C del  $\sim 0,55$  % en peso debido al aleado mecánico con ácido esteárico, produjo un material frágil tras el sinterizado. Las medidas se confirmaron tras el sinterizado por HIP, con la presencia de cerca de 0,5 % de C tras el templado del material. No obstante el análisis de la microestructura por SEM no reveló la presencia de carburos. Además de la presencia del carbono, el material tras el templado se encontraba fuertemente soldado a la lata\*, impidiendo la separación de ambos, y rompiéndose el material **B35T** de manera frágil.



**Figura 6.18:** Micrografías SEM del material **B35SI** (Ti-36Nb-2Ta-3Zr) tras el sinterizado a 1573 K durante 16h.

\* la fuerte soldadura en la interface del acero de la lata y del material indica interdifusión de Fe en el Ti

El material preparado con el polvo **B35-7** pudo separarse de la lata sin ninguna dificultad, tanto para el material forjado como para el material *as-HIP* (Fig. 6.19). En el caso del material **B35Fo**, se despegó la lata con facilidad, habiéndose creado durante el proceso de forja un espacio entre el material y la lata.

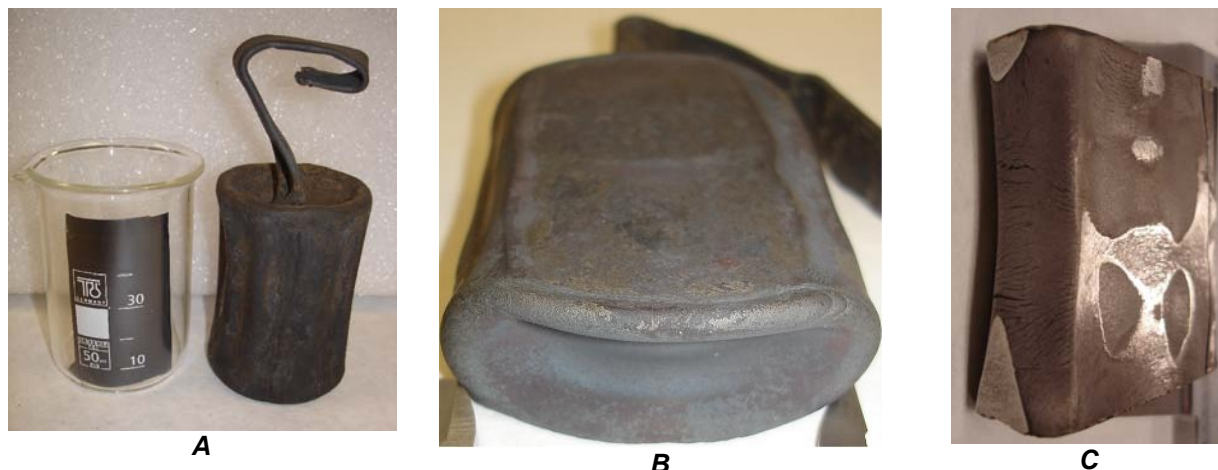
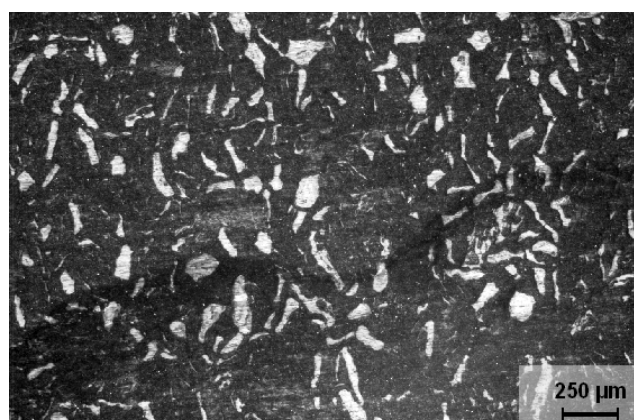


Figura 6.19: Fotos de las latas. A) B35T tras el templado; B35Fo B) tras la forja, y C) una vez quitada la lata

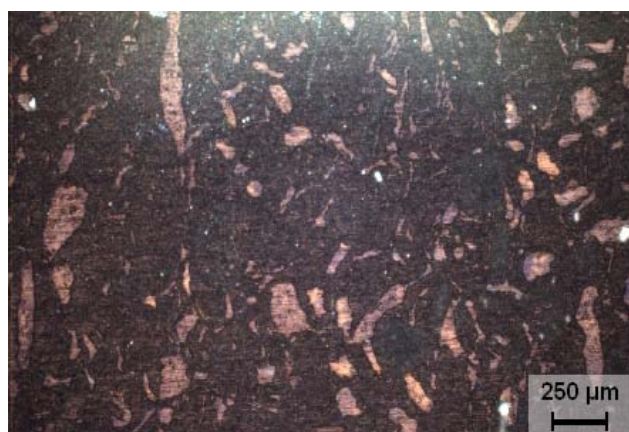
La microestructura de la aleación **B35Fo** forjada mostró un alto contenido de fase  $\alpha$  según revelaron tanto los análisis microscópicos con luz polarizada (Fig. 6.20) como el espectro de difracción de rayos-X (Fig. 6.21). En la Fig 6.20A se muestra la microestructura obtenida, donde se observan numerosas zonas con un alto contenido de fase  $\alpha$ , dentro de una matriz de fase  $\beta$ . Para comprobar la estabilidad de la microestructura  $\alpha+\beta$  del material, se le sometió a distintos tratamientos de homogeneización. Tras cortar del lingote forjado probetas planas para ensayos de tracción mediante electro-erosión, (ver apéndice A), se sometieron bien a un tratamiento de 30 min en vacío ( $\sim 10^{-4}$  Pa) a 1123 K, o bien a un templado desde 1273 K en salmuera a  $\sim -263$  K. En este segundo caso, el tratamiento se realizó con las muestras en ampollas de cuarzo conteniendo Ar. Como puede observarse en las Figs. 6.20B y C, no se aprecian cambios significativos en la microestructura como resultado de los tratamientos de homogeneización y templado. En todos los casos, las áreas en fase  $\alpha$  eran frecuentemente de forma alargada en el plano normal a la dirección del forjado; estaban constituidas por granos equiaxiales con una distribución de tamaños de grano bimodal, de valores medio entre 2-3  $\mu\text{m}$  y 20-40  $\mu\text{m}$ . Además, no hay evidencias de porosidad en el



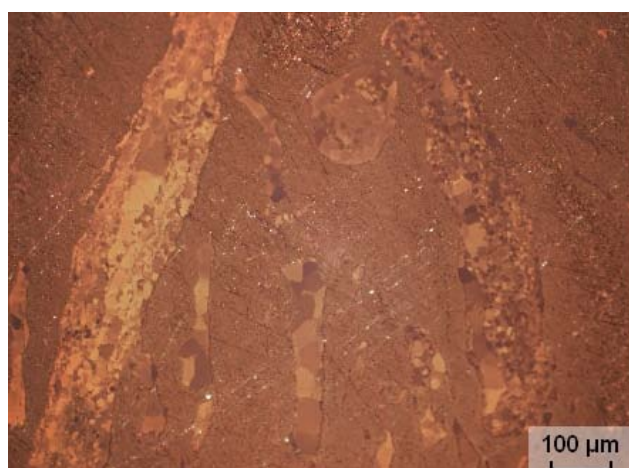
material.



**A**



**B**



**C**

*Figura 6.20: Micrografías obtenidas con luz polarizada mostrando la presencia de abundantes regiones en fase  $\alpha$  (contraste claro) en el material B35Fo (Ti-36Nb-2Ta-3Zr).*

*A) forjado; B) forjado + homogeneizado a 1123 K; C) forjado y templado.*



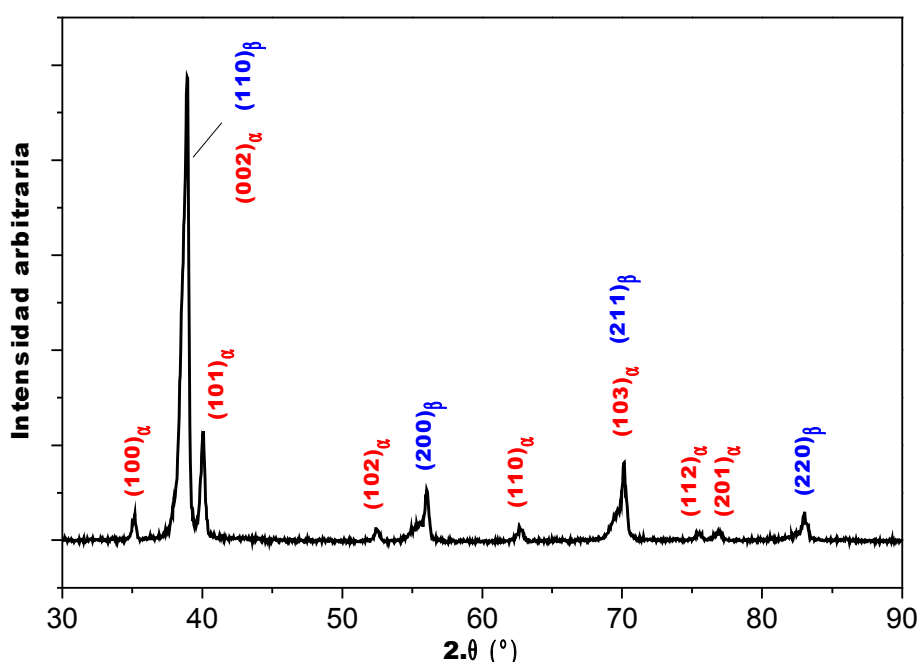


Figura 6.21: Espectro de difracción de rayos X del material **B35Fo** forjado.

El espectro de difracción del material forjado confirma lo observado por microscopía óptica. Se observa la presencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , con un desplazamiento de los picos de difracción de la fase  $\beta$  con respecto al Ti puro\* (Fig. 6.21). Realizando un ajuste teórico de Rietveld del espectro experimental y asumiendo que el desplazamiento de los picos de difracción correspondientes al  $\alpha$ -Ti son despreciables y que el corrimiento de los picos de difracción de la fase  $\beta$  se debe principalmente a la presencia de Nb, se obtiene una concentración de Nb en dicha fase de ~40 % en peso, ligeramente superior al mostrado en la Tabla 6.8 para las medidas de EDS. Ha de tenerse en cuenta que la presencia de textura en el material impidió un buen ajuste en las intensidades y anchura de los picos de difracción. El material inicialmente consolidado no presentaba ninguna textura cristalográfica al haber sido preparado por ruta pulvimetalúrgica y compresión isostática.

La Tabla 6.8 muestra la composición típica de la matriz  $\beta$  y la de las regiones en fase  $\alpha$  obtenidas a partir del análisis de los espectros de dispersión de energía (EDS). Si la composición de la fase  $\beta$  corresponde, dentro del rango de incertidumbre, a la

\* Este desplazamiento se debe a la disolución del Nb y del Ta en la red del Ti  $\beta$  que produce una variación del parámetro de red.

esperada, la presencia de fase  $\alpha$  puede distorsionar este resultado.

Elemento	Ti	Nb	Ta	Zr
Matriz $\beta$	60.4	35.2	2.4	2.0
Fase $\alpha$	95.6	3.1	0.5	0.8

Tabla 6.8: Composición química de las fases presentes en la aleación **B35Fo** (% en peso)

### Textura

Tras la forja se procedió a determinar la textura desarrollada en el material deformado mediante difracción de rayos-X. En la Fig. 6.22 se muestran las figuras de polo experimentales correspondientes a los planos de la fase  $\alpha$ -Ti que no producen difracción en ángulos equivalentes a los de la fase  $\beta$  presente en la matriz (ver Fig. 6.21).

Se observa una débil orientación cristalográfica de la fase  $\alpha$ , debido al desarrollo de una textura originada por cuatro componentes fundamentales relacionadas dos a dos por orientaciones simétricas. Las componentes  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 3\} <1\ \bar{2}\ 1\ 0>$  y  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 3\} <\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 0>$  relacionadas por otra rotación de  $180^\circ$  en torno a la normal al plano  $(1\ 0\ \bar{1}\ \bar{3})$ , y las componentes  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 5\} <\bar{1}\ 1\ 0\ 0>$  y  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 5\} <1\ \bar{1}\ 0\ 0>$  relacionadas por una rotación de  $180^\circ$  en torno a la normal al plano  $(1\ 0\ \bar{1}\ \bar{3})$ . Por brevedad, denominaremos T1 a la textura resultante de las dos primeras componentes y T2 a la textura resultante de las dos últimas. En todas las componentes el eje c- $<0\ 0\ 0\ 1>$  se encuentra en el plano que contiene las direcciones FD y RD, y forma un ángulo de  $\sim 30^\circ$  respecto de la dirección de forjado FD ( $\sim 31,4^\circ$  para T1 y  $\sim 32,4^\circ$  para T2). La componente T1 presenta una dispersión  $\sim 15^\circ$  en torno a la orientación ideal, mientras que la componente T2 presenta una dispersión mayor de  $\sim 20^\circ$ . Ambas componentes, T1 y T2 se encuentran relacionadas por una simple rotación, pudiendo obtenerse una a partir de la otra mediante una rotación de  $30^\circ$  en torno al eje c- $<0\ 0\ 0\ 1>$ . Ambas texturas han sido observadas por otros autores en Ti puro deformado en frío o laminado y en algunas aleaciones como Ti-6Al-4V, habitualmente con la T2 mas intensa, formándose la T1 después de un tratamiento de recristalización<sup>12,13</sup>. La presencia de ambas componentes en nuestro material con intensidades similares puede haber sido causada por el inevitable enfriamiento del lingote durante el proceso de forja. Aunque se forjó inmediatamente a la extracción del lingote y durante un breve periodo de tiempo, es posible que se alcanzaran temperaturas inferiores

a la de transición  $\alpha/\beta$ .

El origen de las componentes de textura  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 5\} < \bar{1}\ 1\ 0\ 0 >$  y  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 5\} < 1\ \bar{1}\ 0\ 0 >$  puede deberse a dos mecanismos. Es bien sabido que estas componentes son características de la deformación de Ti en frío<sup>12,15</sup>, y están relacionadas por una rotación de  $30^\circ$  en torno a  $[0\ 0\ 0\ 1]$  con la componente de textura  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 3\} < 1\ \bar{2}\ 1\ 0 >$  y  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 3\} < \bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 0 >$ . Durante el forjado es posible que se alcance la temperatura de la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  del material en algún momento, lo que puede hacer que parte del material esté en fase  $\beta + \alpha$ . Esto induciría esta componente de la textura en la fase  $\alpha$ .

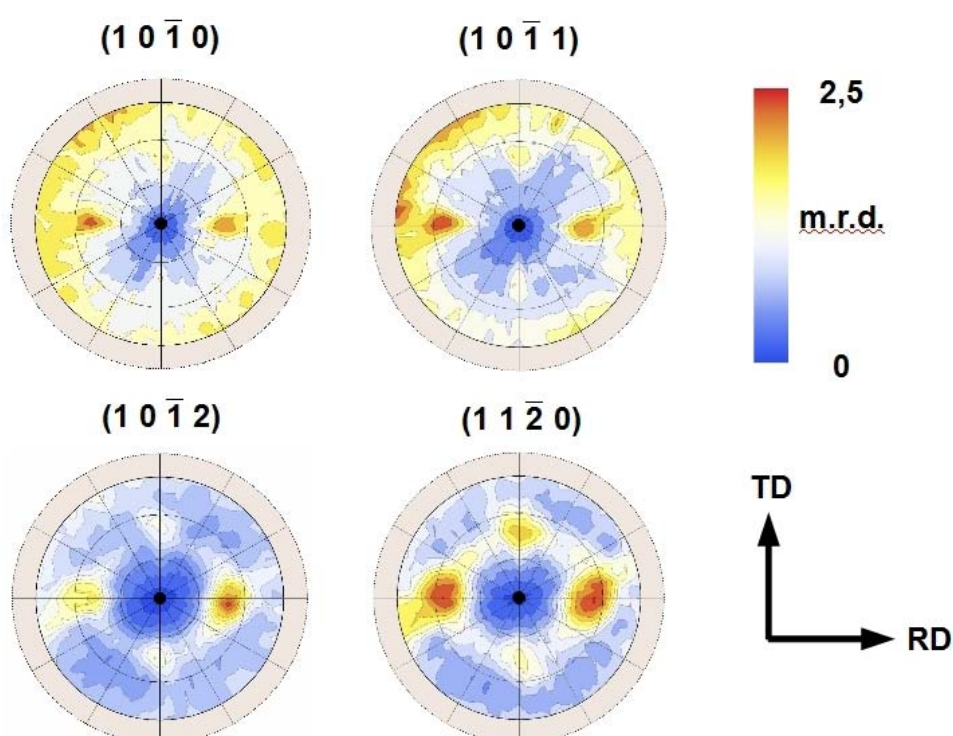


Figura 6.22: Figuras de polo correspondiente a la fase  $\alpha$  del material B35Fo

La Fig. 6.23 muestra la figura de polo  $\{0\ 0\ 2\}$  experimental correspondiente a la fase  $\beta$ . Su análisis nos indica que la textura presente en dicha fase es debida a dos componentes:  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ 1\ 1]$  y  $(1\ 2\ \bar{1})[1\ \bar{1}\ \bar{1}]^*$  (Fig. 6.23B). Ambas componentes se encuentran relacionadas por una simetría de orden 2 en torno a la dirección de forja (dirección perpendicular a TD y RD), equivalente a la observada para la componente T1

\* Algunos autores denominan a estas componentes como  $\{1\ 2\ 1\} < 1\ 1\ 1 >$  y  $\{1\ 2\ \bar{1}\} < 1\ 1\ 1 >$  usando criterios de simetría y de simplicidad en la notación, o en forma abreviada  $\{1\ 2\ 1\}/\{1\ 2\ \bar{1}\} < 1\ 1\ 1 >$ . Por claridad, se ha preferido usar una notación explícita que directamente produzca las figuras de polo mostradas sin necesidad de tener en cuenta criterios de simetría.

de la fase  $\alpha$ . Varios autores han identificado la presencia de ambas componentes de textura en aleaciones de Ti  $\alpha+\beta$  a temperatura ambiente, o a alta temperatura en Ti puro en el campo  $\beta$ <sup>14,15</sup>.

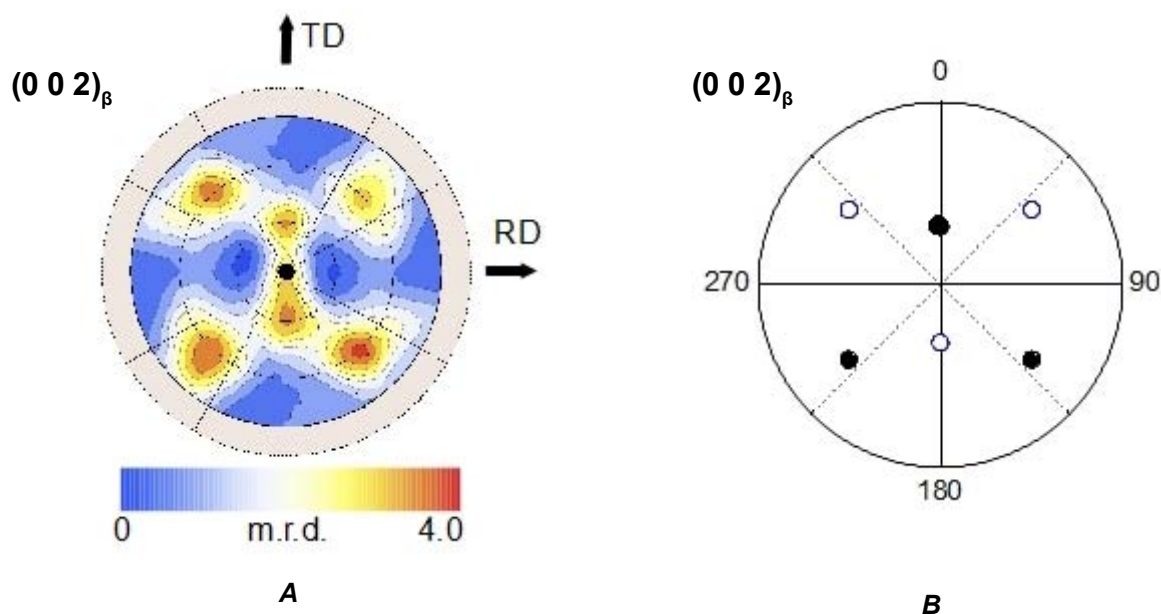


Figura 6.23: Textura de la fase  $\beta$  del material B35Fo. A) Figura de polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$  experimental. B) Proyección estereográfica de los polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$ . Los puntos negros corresponde a la posición ideal de los polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$  de la componente de textura  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ 1\ 1]$ , los círculos azules a la de  $(1\ 2\ \bar{1})[1\ \bar{1}\ 1]$ .

Como el material **B35Fo** fue forjado a alta temperatura en el campo  $\beta$ , la textura desarrollada por la fase  $\alpha$  durante el enfriamiento debería estar relacionada con la producida por el procesado en la fase  $\beta$ . Tras la deformación de un material mediante cizalla simple, las texturas observadas en las fases  $\beta$  y  $\alpha$  del material son afines mediante una relación de orientación estricta, llamada relación de Burgers<sup>14,15</sup>. Dicha relación consiste en una equivalencia entre la orientación de planos y direcciones de las fases  $\beta$  y  $\alpha$ , consistente en que el plano  $(1\ 1\ 0)_\beta$  es paralelo al plano  $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$  y la dirección  $[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]_\beta$  es paralela a la dirección  $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]_\alpha$ . Con la simetría del sistema hcp/bcc, existen distintas posibles orientaciones cristalográficas equivalentes que respetan la relación de Burgers – se las denomina *variantes*\*. Varios trabajos muestran que si, al enfriarse el material desde

\* En el plano  $(0\ 0\ 0\ 1)_\alpha$  hay tres direcciones de máximo empaquetamiento  $\langle 1\ 1\ \bar{2}\ 0 \rangle_\alpha$ , y en el plano  $(1\ 1\ 0)_\beta$  solo hay dos direcciones de máximo empaquetamiento  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , esto hace que existan seis posibles combinaciones de direcciones paralelas a las direcciones de máximo empaquetamiento, entre las cuales solo dos familias son distinguibles mediante técnicas tradicionales de difracción debido a la simetría de orden seis que presenta la dirección  $[0\ 0\ 0\ 1]_\alpha$ . Por tanto una única orientación cristalográfica de la fase  $\beta$  presenta 12 variantes de la fase  $\alpha$ .

la fase  $\beta$ , este sufre una transformación  $\beta \rightarrow \alpha$ , la textura de la fase  $\alpha$  heredada de la textura preexistente en la fase  $\beta$  no presenta selección de *variantes*\*<sup>15</sup>.

La Fig. 6.24A muestra los polos  $\{0\ 0\ 0\ 2\}$  de la fase  $\alpha$  de todas las variantes generadas a partir de las componentes de textura  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ 1\ 1]$  y  $(1\ 2\ \bar{1})[1\ \bar{1}\ \bar{1}]$  encontradas en la fase  $\beta$  retenida a temperatura ambiente. Comparando este resultado con la textura experimental T1 de la fase  $\alpha$ , se observa que durante la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  debe operar un mecanismo de selección de variantes que favorezca las orientaciones del eje c- $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$  formando un ángulo de  $\sim 30^\circ$  respecto a la dirección de forja, FD, contenido en el plano que definen las direcciones FD y RD. Como se observa en la Fig. 6.24A, las dos variantes simétricas tienen componentes que solapan para dicha posición. Existen otras dos variantes en que ambas componentes simétricas solapan: el eje c- $\langle 0\ 0\ 0\ 1 \rangle$  contenido en la dirección RD. Dichas variantes serían las responsables de la componente de débil intensidad observada en las figuras experimentales de polo  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  y  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$  por debajo de  $60^\circ$  en la dirección TD. Su menor intensidad indica que la fracción de granos orientados según dichas componentes es inferior a la primera descrita. El resto de variantes no se observan experimentalmente.

El origen de la componente T2 puede explicarse por un mecanismo similar, además del ya propuesto de deformación plástica severa directa de la fase  $\alpha$  del material. La relación de Burgers descrita anteriormente corresponde al sistema de más fácil deslizamiento para un material bcc, el  $\{1\ 1\ 0\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . Si consideramos que durante el proceso de deformación se activa cizalla y por lo tanto el siguiente sistema de deslizamiento energéticamente más favorable, el  $\{1\ 1\ 2\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , se obtienen unas nuevas reglas de orientación de Burgers: el plano  $(1\ \bar{1}\ 2)_\beta$  es paralelo al  $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$  y la dirección  $[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]_\beta$  es paralela a la  $[2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0]_\alpha$ :

$$\begin{aligned} (1\ \bar{1}\ 2)_\beta &\parallel (0\ 0\ 0\ 2)_\alpha \\ [\bar{1}\ 1\ \bar{1}]_\beta &\parallel [2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0]_\alpha \end{aligned}$$

Aplicando el procedimiento inverso al ya utilizado podemos calcular la figura de polo  $\{0\ 0\ 2\}$  de la fase  $\beta$ , mostrada en la Fig. 6.24B, que sería de esperar si la componente

\* Se dice que no hay selección de variantes cuando la fracción de granos en cada una de las 12 orientaciones equivalentes es la misma.

T2 fuese causada por las nuevas reglas de Burgers. Esta figura de polo daría lugar a una textura en la fase  $\beta$  que puede describirse por dos componentes simétricas:  $(0\ 0\ \bar{1})[1\ 1\ 0]$  y  $(0\ 0\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$ . Si comparamos estas componentes calculadas con los resultados experimentales de la Fig. 6.23A, no se observa claramente una mayor intensidad correspondiente a dicha textura en la posición central esperada ( $\alpha=\beta=0^\circ$ )\*, aunque podría estar enmascarada por una mayor intensidad de los polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$  asociados a la componente de textura de la fase  $\beta$  correlacionada con T1.

Aunque los resultados parecen indicar como origen de T2 el primer mecanismo, al ser el sistema de deslizamiento  $\{1\ 1\ 2\}\langle 1\ 1\ 1\rangle$  menos favorable energéticamente y no observarse un máximo claro en la zona central de la figura de polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$ , sólo mediante un análisis detallado por EBSD (o técnicas equivalentes) de granos adyacentes de fase  $\alpha$  y  $\beta$  podría dilucidarse cuál de ambos mecanismos es el responsable de la formación de dicha componente<sup>12,16,17</sup>.

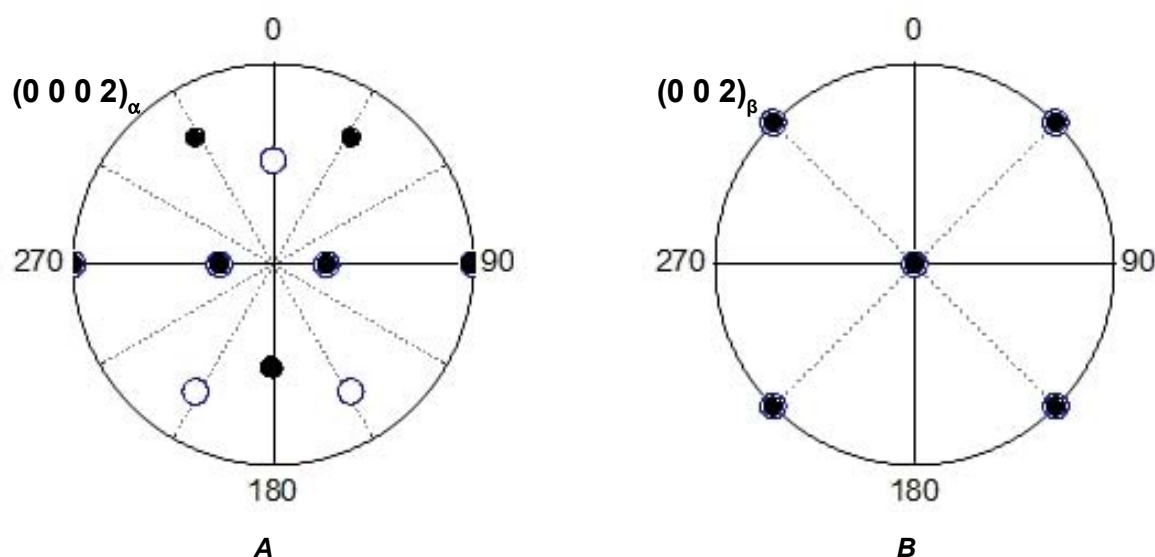


Figura 6.24: A) Proyección estereográfica de las 12 variantes de los polos  $(0\ 0\ 0\ 2)_\alpha$  obtenidos a partir de la relación de Burgers aplicada a la orientaciones  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$  y  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$  de la fase  $\beta$ . Los puntos negros corresponden a la posición ideal de los polos  $\{0\ 0\ 0\ 2\}_\alpha$  de la componente de textura  $(0\ 0\ \bar{1})[1\ 1\ 0]$  y los círculos azules a la  $(0\ 0\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$ . B) Proyección estereográfica de los polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$  obtenidos a partir de la relación de Burgers aplicada a la componente de textura T2 de la fase  $\alpha$ . Los puntos negros corresponden a la posición ideal de los polos  $\{0\ 0\ 2\}_\beta$  de la componente de textura  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$ , los círculos azules a la de  $(1\ 2\ \bar{1})[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$ .

\* Los polos con ángulos a  $90^\circ$  no se pueden observar experimentalmente mediante la técnica utilizada.

#### 6.2.4. Caracterización mecánica de los materiales CIP/SINT/HIP

Las medidas del módulo de Young en los materiales preparados por la ruta CIP/SINT/HIP, realizadas por la técnica de resonancia, daban valores de  $\sim 43$  GPa (Tabla 6.9), tanto en el caso del material **B35Sa**, poco poroso, como en el caso del **B35SI**, inhomogéneo y poco denso. Igual que en el caso de la aleación A, estos valores son más bajos que los encontrados en la literatura<sup>18,19,20</sup>. De algunos materiales no pudieron obtenerse medidas fiables debido a que el tamaño y geometría de los lingotes obtenidos tras CIP/SINT/HIP no permitían obtener muestras adecuadas para este tipo de medidas.

	<b>B35Sa</b>	<b>B35H10</b>	<b>B35H11</b>	<b>B35H12</b>	<b>B35SI</b>
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	43	/	/	/	44
<b>Microdureza (MPa)</b>	4300 $\pm$ 450	1700 $\pm$ 600	1150 $\pm$ 400	3200 $\pm$ 750	/

Tabla 6.9: Módulo de Young y Microdureza de los materiales B35 (Ti-36Nb-2Ta-3Zr) consolidados por la ruta CIP/SINT/HIP

El material **B35Sa**, preparado en las mismas condiciones que el material **ASa**, tiene una microdureza de  $\sim 4300$  MPa, y no muestra gran dispersión en las medidas, a pesar de que el material es poroso. Este valor está por encima incluso del obtenido para el material AF, preparado por fundición por arco, y cuya dureza era de 3500 MPa. En los demás materiales **B35** preparados siguiendo esta ruta, los valores de microdureza presentan una gran dispersión. En los materiales preparados con tratamientos de HIP por debajo de 1523 K, sus microdurezas de 1700 MPa (**B35H10**) y 1150 MPa (**B35H11**) resultan ser muy pequeñas comparadas con la de la muestra **B35Sa**.

#### 6.2.5. Caracterización mecánica del material B35Fo

##### Ensayos de tracción

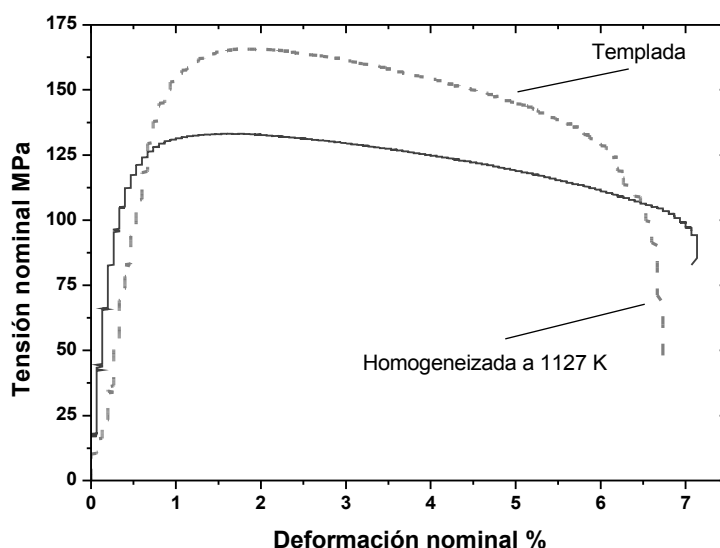
Las probetas planas para ensayos de tracción se cortaron con sus ejes paralelos y perpendiculares a la dirección de forjado (ver apéndice A). Como se ha indicado anteriormente, las probetas se separaron en 3 lotes:

- 1 lote de referencia;
- 1 lote sometido a un tratamiento de homogeneización de 30 min en vacío ( $\sim 10^{-4}$  Pa)

a 1123 K antes de ser ensayado y analizado;

- 1 lote sometido a un templado desde 1273 K en salmuera a  $\sim -263$  K. Para el templado las muestras se introdujeron en ampollas de cuarzo, selladas en atmósferas de Ar.

Los ensayos de tracción hasta fractura se realizaron en una máquina Shidmazu AG-I a una velocidad de desplazamiento de 0.1 mm/min o 0.5 mm/min. Las probetas se ensayaron a las temperaturas de 295, 600, 773 y 973 K en flujo de Ar. Las muestras se analizaron tras los tratamientos de homogeneización y los ensayos de tracción mediante microscopía óptica con luz polarizada y microscopía electrónica de barrido (SEM).



*Figura 6.25: Curvas de tensión-deformación representativas del comportamiento en tracción de la aleación Ti-36Nb-2Ta-3Zr deformado a 973 K a una velocidad de 0.5 mm/min.*

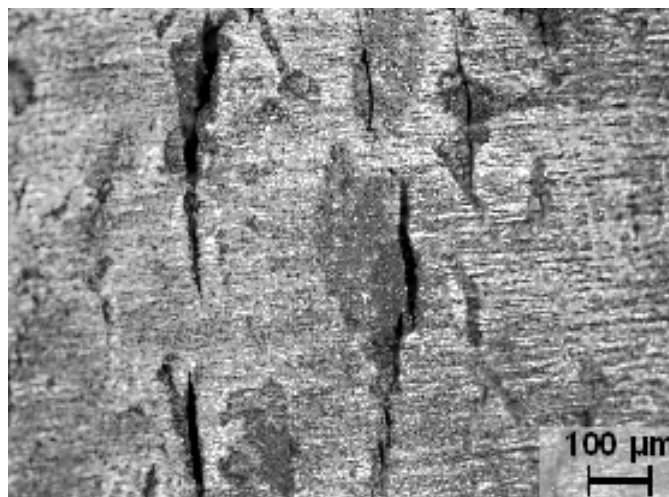
Tras el forjado, la aleación resultó ser completamente frágil a temperatura ambiente siendo la tensión y elongación de fractura 370 MPa y 0,5 %, respectivamente. Ni el recocido de homogeneización a 1123 K, ni el templado desde 1273 K mejoran las características mecánicas de la aleación a temperatura ambiente, alcanzándose una tensión máxima a fractura de  $\sim 430$  MPa para el material templado. Hasta 773 K, la fractura también se producía en la zona elástica. Sin embargo a 973 K, la aleación se deforma plásticamente, tal como se muestra en la Fig. 6.25. El templado producía una



resistencia mecánica mayor que el simple recocido a 1123 K, la aleación templada presentó tensiones últimas de entre 150 y 170 MPa y elongaciones de fractura del  $\sim 6.8$  %, frente a tensiones de 100 a 130 MPa y elongaciones del  $\sim 7$  % para la aleación recocida a 1123 K.

### *Fractografía*

Las observaciones microscópicas muestran evidencias de que la fractura no se inicia en la matriz sino en el interior de la fase  $\alpha$ , independientemente del tratamiento y de la temperatura de la muestra. No aparecen evidencias de descohesión entre la matriz y la fase  $\alpha$ . La Fig. 6.26 muestra las grietas formadas en una probeta deformada a 927 K en una zona alejada de la superficie de fractura.

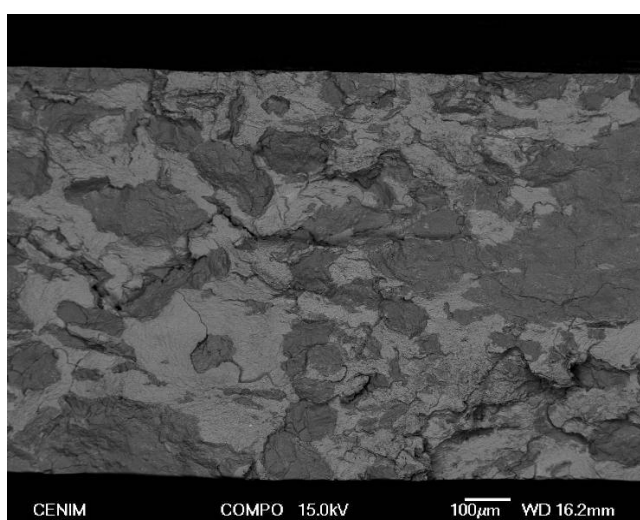


*Figura 6.26: Muestra templada y deformada a 927 K.*

Las imágenes de SEM de las superficies de fractura de la aleación después de los distintos tratamientos se muestran en las Figs. 6.27, 6.28 y 6.29, tras los ensayos de tracción a temperatura ambiente, a 600 K y 973 K, respectivamente. La Fig. 6.27A muestra una imagen de la superficie de fractura obtenida con electrones retrodispersados. Las zonas de contraste más oscuro corresponden a la fase  $\alpha$  y puede apreciarse que las grietas secundarias transversales a la superficie de fractura se localizan principalmente en la fase  $\alpha$ . Las imágenes con electrones secundarios, mostradas en las Figs. 6.27B y 6.28A evidencian además que la fractura en la fase  $\alpha$  es frágil, rompiéndose el material mediante un mecanismo de exfoliación, al menos hasta 600 K. Tanto a temperatura

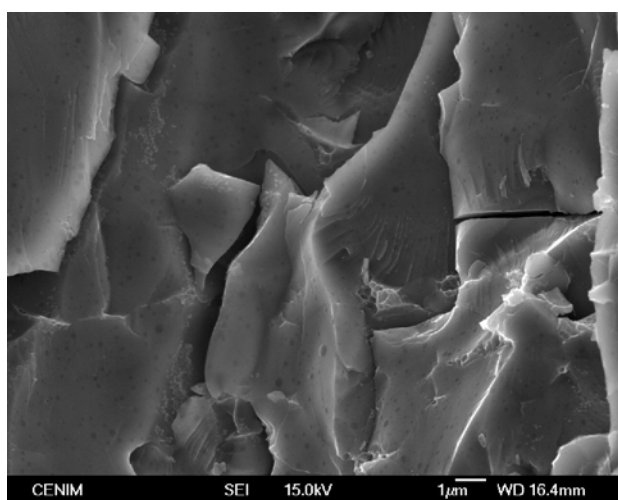
ambiente como a 600 K, la fractura en la matriz  $\beta$  muestra evidencias de ser dúctil según revelan los abundantes *dimples* observados (Figs. 6.27C y 6.28B).

Las características de la fractura a 600 K son semejantes a las observadas a temperatura ambiente pero el tamaño de los *dimples* en la fase  $\beta$  es un orden de magnitud más grande. El área central de la Fig. 6.28A muestra claramente los planos y escalones de exfoliación en la fase  $\alpha$ . En la Fig. 6.28B se aprecia la formación generalizada de *dimples* en la matriz  $\beta$  y los planos de fractura en las pequeñas áreas de fase  $\alpha$  inmersas en la matriz; es evidente la presencia de grietas secundarias en estas áreas y su ausencia en la matriz.

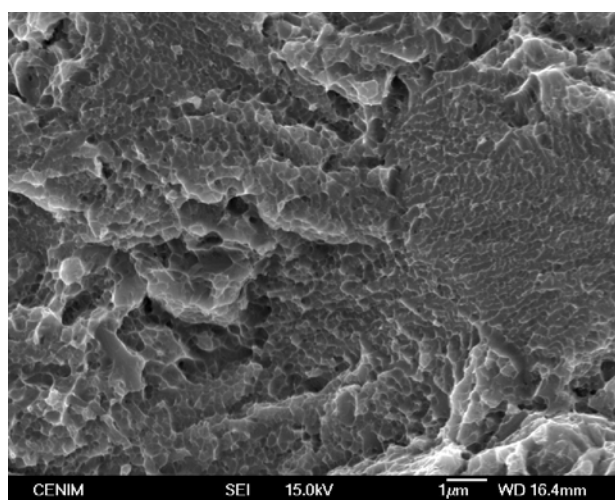


A

Figura 6.27: Imágenes de SEM mostrando las superficies de fractura de la aleación **B35Fo** (Ti-36Nb-2Ta-3Zr) forjada a alta temperatura y deformada a temperatura ambiente. A) Vista general obtenida con electrones retrodispersados mostrando la distribución de fases; las zonas oscuras corresponden a la fase  $\alpha$ . B) Imagen de electrones secundarios mostrando la superficie de fractura en la fase  $\alpha$ . C) Imagen de electrones secundarios mostrando los *dimples* de la fractura en la matriz  $\beta$ .



B



C

La superficie de fractura en las muestras deformadas a 973 K muestra cambios cualitativos respecto a la observada en las fracturas a temperatura ambiente y 600 K, según revelan las micrografías mostradas en la Fig. 6.29. Ahora el mecanismo de fractura por exfoliación no es tan evidente en la fase  $\alpha$ , siendo aparente en estas zonas un posible mecanismo de fractura intergranular con frecuente formación de cavidades en las uniones entre tres granos, según pude apreciarse en las Figs. 6.29A y 6.29B.

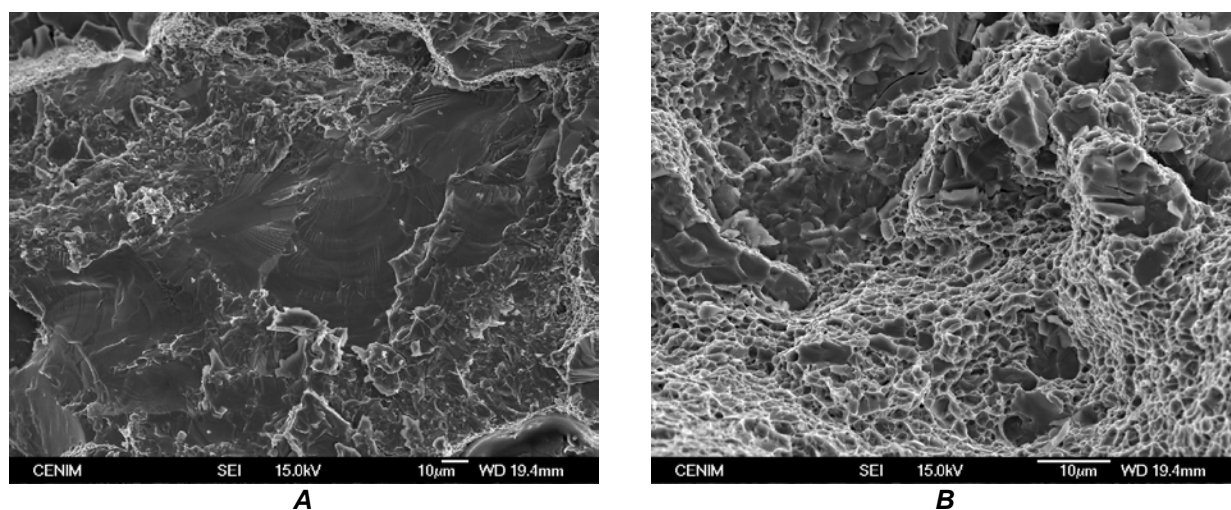


Figura 6.28: Imágenes de electrones secundarios mostrando la superficie de fractura de la aleación Ti-36Nb-2Ta-3Zr templada a 1273 K y deformada a 600 K. A) Planos y escalones de exfoliación en la fase  $\alpha$ . B) Dimples en la matriz  $\beta$  y grietas secundarias en la fase  $\alpha$ .

## Conclusiones

Los resultados demuestran que la presencia de la fase  $\alpha$  causa la fractura frágil de la aleación en la zona lineal de las curvas de tensión-deformación, hasta temperaturas tan altas como 773 K. No obstante, la fractura en la matriz  $\beta$  es dúctil. A 973 K la aleación muestra cierta ductilidad siendo ahora la fractura en la fase  $\alpha$  aparentemente intergranular.

La fase  $\alpha$  que aparece en la aleación forjada no se consigue eliminar mediante un tratamiento de homogeneización por encima de la temperatura de transición  $\alpha$ - $\beta$  seguida de un templado. Sin embargo, el polvo aleado mecánicamente estaba en fase  $\beta$ . Por tanto, la consolidación del polvo mediante HIP y el posterior forjado causan la transformación irreversible de la aleación  $\beta$  metastable a una aleación  $\alpha$ + $\beta$  estable que no puede ser transformada de nuevo a fase  $\beta$  mediante templado.

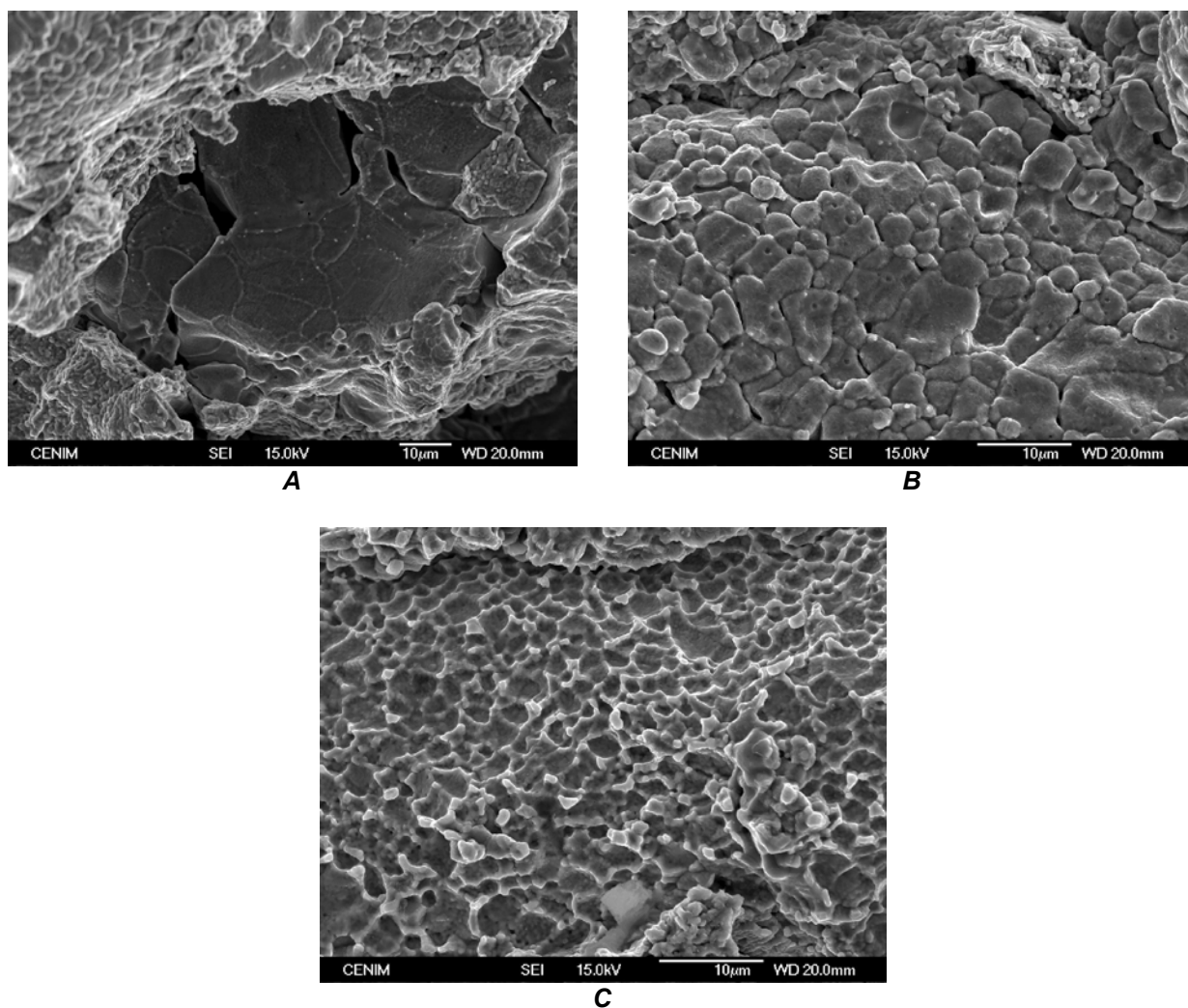


Figura 6.29: Imágenes de electrones secundarios de la superficie de fractura de la aleación Ti-36Nb-2Ta-3Zr templada a 1273 K y deformada a 973 K. A) y B) muestran detalles de la fractura en la fase  $\alpha$ . C) dimples en la matriz.

La falta de estabilidad de la aleación  $\beta$  obtenida por la presente técnica puede atribuirse al bajo contenido de Zr en la composición de partida. De acuerdo con los resultados publicados para el sistema Ti-Nb-Ta-Zr, la adición de Zr inhibe la precipitación de la fase  $\omega$  precursora de la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  durante el enfriamiento y rebaja la temperatura de la transición martensítica, favoreciendo la estabilización de la fase  $\beta$ <sup>21</sup>. Nuevos experimentos deberían de llevarse a cabo con un mayor contenido de Zr y Ta en el polvo de partida para elucidar si mediante HIP y forjado puede obtenerse una aleación  $\beta$  de partida suficientemente estable para producir *Gum Metal*.

### 6.3. Aleación B: Ti-Nb-Ta-Zr preparado por fundición por arco

#### 6.3.1. Producción del material

Los experimentos de molienda permitieron optimizar las condiciones de trabajo para obtener un rendimiento adecuado de polvo aleado y con la morfología adecuada para su consolidación. Sin embargo ni con la ruta CIP/SINT/HIP ni con la ruta de HIP encapsulado se consiguió obtener un material con las propiedades descritas por Saito *et al*<sup>1</sup>. La porosidad, aún cuando se consiguió reducirla a valores aceptables, y la contaminación por la molienda fueron los parámetros que influyeron sobre las siguientes etapas de sinterizado o HIP, obteniéndose al final un material que no podía someterse a tratamientos termo-mecánicos severos.

Al ser uno de los objetivos de esta investigación la obtención de un material con las características de *gum metal* mediante deformación por extrusión angular a sección constante (ECAP), se decidió preparar algunas probetas por fundición por arco. La preparación de estas probetas se realizó en el Max-Planck Institut für Eisenforschung (MPIE) de Düsseldorf, Alemania. Los experimentos exploratorios de deformación por ECAP realizados con aleaciones preparadas por esta técnica fueron concluyentes, y por tanto se optó por seguir en esta ruta. Después de la colada, las dimensiones de las probetas eran de ~ 14 mm x 14 mm x 100 mm.

En la Tabla 6.10 se recogen las composiciones de las aleaciones que se han preparado por esta técnica. La composición del material tuvo que modificarse ligeramente hasta lograr una aleación lo suficientemente fluida en fase líquida para ser colada en lingotes de la geometría deseada para el procesado por ECAP. En particular, se averiguó que la concentración de (Ta+Nb) en la aleación era el parámetro decisivo en la preparación de la fundición. Por encima de cierto valor no se conseguían lingotes homogéneos o de las dimensiones óptimas, como se comprobó en las primeras fundiciones. Estos primeros lingotes se aprovecharon para los primeros ensayos de ECAP, análisis de la composición y microestructura de la aleación en estado *as-cast*.

La composición que produjo mejores probetas para el procesado ECAP fue la composición denominada en la Tabla 6.10 como **B30510**. Los dígitos indican el contenido

en peso Nb, Ta y Zr según puede inferirse de los datos mostrados en la tabla. Se prepararon 6 lingotes de esta composición, con el objetivo de estudiar su comportamiento frente al procesado ECAP por las distintas rutas.

Composición (% peso)				Nomenclatura	Numero de probetas
Ti	Nb	Ta	Zr		
49	36	10	5	<b>B36105</b>	<b>1</b>
55	30	10	5	<b>B30105</b>	<b>2</b>
50	33	10	7	<b>B33107</b>	<b>4</b>
55	30	5	10	<b>B30510</b>	<b>6</b>
57	30	10	3	<b>B30103</b>	<b>2</b>

Tabla 6.10: Composiciones de las aleaciones B (Ti-Nb-Ta-Zr) preparadas por fundición por arco en el MPIE.

Después de la fundición, los lingotes se mecanizaron y pulieron hasta conseguir paralelepípedos de sección  $11,75 \times 11,75 \text{ mm}^2$  y  $\sim 100 \text{ mm}$  de longitud. Antes de proceder al ECAP, estas probetas se sometieron a un recocido de 1323 K durante 8 h en vacío a fin de asegurar la homogeneidad del material y eliminar tensiones residuales.

### 6.3.2. Deformación por ECAP

Las condiciones del tratamiento ECAP para cada probeta se recogen en la Tabla 6.11. Las primeras pruebas se realizaron con las probetas de composiciones **B33107** y **B30105**. Estas probetas resistían al procesado ECAP a 850 K con velocidades de empuje hasta los 120 mm/min. Tanto las probetas con composición **B33107** como con **B30105** pudieron ser sometidas hasta a cuatro pasadas sin sufrir daños evidentes. En la Fig. 6.30 se muestran las probetas después de ser procesadas. La Fig. 6.31 muestra la fuerza aplicada a las probetas de composición **B33107** en función de su desplazamiento a lo largo del canal de la matriz durante el procesado ECAP mediante la vía  $B_A$  bajo diferentes condiciones de temperatura y velocidad. La diferencia en composición no induce diferencias significativas en estas curvas. Por tanto, el resto de las probetas se procesaron a temperaturas inferiores, hasta 700 K, y a velocidades altas para inducir mayor refinamiento de la microestructura. A temperaturas inferiores a 760 K, aparecían algunas grietas superficiales en ambas muestras. En consecuencia se optó por fijar la

temperatura del procesado en 790 K para procesar las probetas de las composiciones **B30510** y **B30103**, manteniendo para cada pasada una velocidad de 120 mm.min<sup>-1</sup>.

Material	Probeta	Pasada	Ruta	Temperatura	Velocidad (mm.min <sup>-1</sup> )
<b>B30105</b>	297-1	4	B <sub>A</sub>	850 K	1° – 5 2° a 4° – 120
	297-2	4	B <sub>A</sub>	850 K	1° – 60 2° a 4° – 120
<b>B33107</b>	301-1	4	B <sub>A</sub>	850 K	1° – 5 2° – 60 3° a 4° – 120
	301-2	4	B <sub>A</sub>	1° – 800 K 2° – 760 K 3° – 740 K 4° – 700 K	120
	310	4	B <sub>A</sub>	773 K	120
	311	3	B <sub>A</sub>	1° – 765 K 2° – 730 K 3° – 725 K	120
<b>B30510</b>	319	1	/	790 K	120
	325	5	A	790 ± 10 K	120
	324	6	B <sub>C</sub>	790 ± 5 K	120
	327	6	C	790 ± 5 K	120
	323	16	B <sub>A</sub>	790 ± 5 K	120 (2° y 7° – 60)
	329	1-4 5-6	A B <sub>A</sub>	790 ± 2 K	120
<b>B30103</b>	328	1	B <sub>A</sub>	790 K	120
	320	4	B <sub>A</sub>	790 ± 3 K	120

Tabla 6.11: Condiciones de ECAP empleadas para las distintas probetas preparadas por fundición por arco en el Max-Planck Institut



Figura 6.30: Materiales B preparados por fundición en el Max-Planck Insitut. De arriba a bajo: tras el tratamiento de homogeneización, tras 1, 2 y 4 pasadas por ECAP, antes de pasar por ECAP

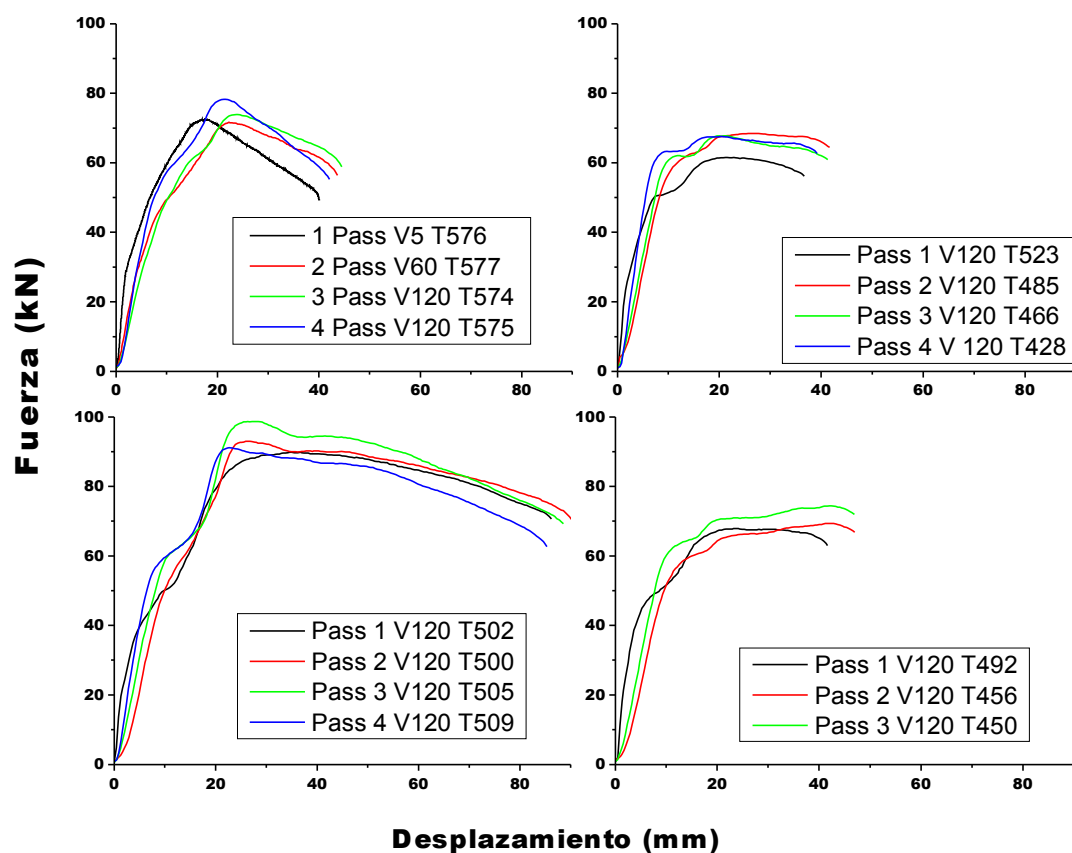


Figura 6.31: Curvas Fuerza vs. Desplazamiento del procesado por ECAP para el material **B33107**, en función de las distintas condiciones de procesamiento empleadas. La ruta empleada ha sido la ruta B<sub>A</sub>. V = velocidad (en mm.min<sup>-1</sup>), T = Temperatura (en °C)



El cálculo de los trabajos necesarios para la deformación del material a partir de las curvas de la Fig. 6.31 no aportaron información relevante sobre el proceso. La dispersión de los resultados para velocidades de 90 y 120 mm.min<sup>-1</sup> no permitieron sacar conclusiones sobre el efecto de la velocidad sobre el proceso (ver Tabla 6.12). Sin embargo, si se compara con los datos obtenidos para el Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Capítulo 5), puede apreciarse que el trabajo necesario para deformar las aleaciones de Ti tipo  $\beta$  es menor a pesar de ser procesado a más baja temperatura y mayor velocidad. Si se comparan los datos de aleaciones procesadas a 90 mm.min<sup>-1</sup> siguiendo las 4 rutas convencionales de ECAP, se observó un mismo comportamiento, independiente de la ruta empleada.  $W_D$  y  $W_{HC}$  alcanzan valores del orden de 0,375 GJ.m<sup>-3</sup> y 0,395 GJ.m<sup>-3</sup>, respectivamente, siendo el valor más bajo el alcanzado para la ruta A (0,353 GJ.m<sup>-3</sup>).

	Trabajo (GJ.m <sup>-3</sup> )	Velocidad (mm.min <sup>-1</sup> )		
		5	60	120
<b>1 Pasada</b>	<b><math>W_D</math></b>	0,295*	0,296**	0,41 ± 0,09
	<b><math>W_{HC}</math></b>	0,330*	0,301	0,36 ± 0,09
<b>2 Pasadas</b>	<b><math>W_D</math></b>	/	0,359**	0,36 ± 0,05
	<b><math>W_{HC}</math></b>	/	0,338**	0,349 ± 0,05
<b>3 Pasadas</b>	<b><math>W_D</math></b>	/	/	0,37 ± 0,05
	<b><math>W_{HC}</math></b>	/	/	0,37 ± 0,05
<b>4 Pasadas</b>	<b><math>W_D</math></b>	/	/	0,37 ± 0,04
	<b><math>W_{HC}</math></b>	/	/	0,4 ± 0,1

Tabla 6.12: Trabajos de deformación  $W_D$  y de llegada a carga  $W_{HC}$  para la aleación B pasada hasta 4 veces por ECAP, en función del número de pasadas por la ruta B<sub>A</sub> y de la velocidad de extrusión. \* 2 medidas; \*\* 1 medida.

### 6.3.3. Caracterización del material

El análisis de la microestructura del material se realizó empleando la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), así como difracción de rayos X y microscopía óptica. La técnica de EBSD nos permite ver las orientaciones cristalográficas relativas de cada grano. Para ello, la superficie del material tiene que estar perfectamente pulida, pues la técnica es muy sensible a cualquier raya o defecto presente en la superficie. Por esta razón, la última etapa de pulido se realiza empleando una solución de sílica con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los espectros de difracción de rayos X confirman que el material consiste sólo de la fase  $\beta$ , tanto en el estado *as-cast* como tras el tratamiento de homogeneización (Fig. 6.32), con poca modificación de los parámetros de red (ver Tabla 6.13). Después de 4 pasadas por ECAP, la aleación de composición **B33107**, que contiene menos elementos betágenos, presenta algunos picos a bajos ángulos, que no pudieron ser identificados y que podrían corresponder a los planos (0 0 0 2) de la fase  $\alpha$ .

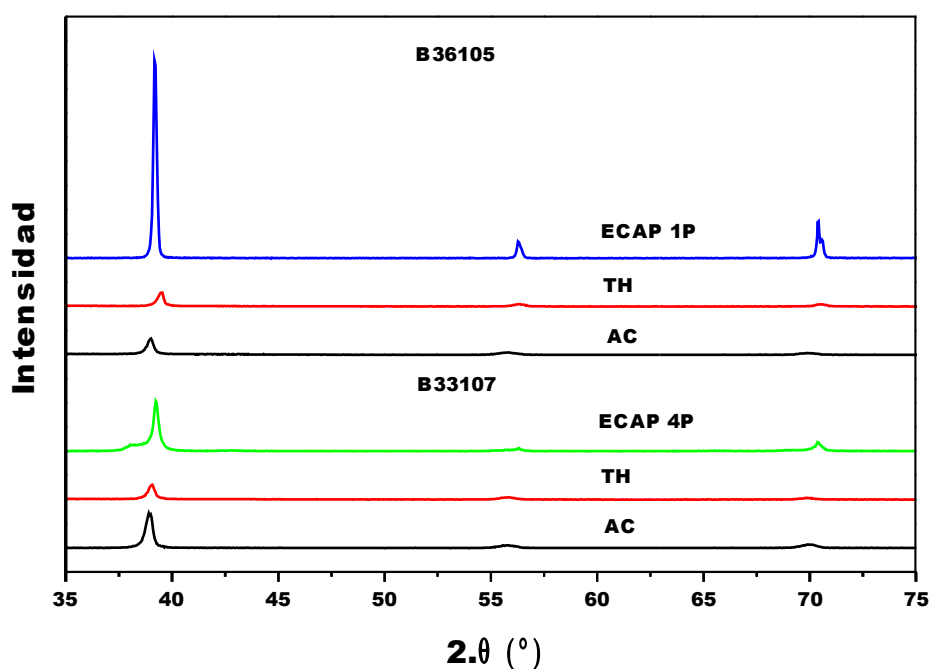


Figura 6.32: Espectro de Rayos X de los materiales **B36105** (Ti-35Nb-10Ta-5Zr) y **B33107** (Ti-33Nb-10Ta-7Zr) en los estados *as-cast*, tras homogeneización y tras 1 y 4 pasadas por ECAP, respectivamente.

Material	Estado	Parametros de red (fase $\beta$ ; en Å)	Densidad teórica (DRX) g.cm <sup>-3</sup>	Densidad medida en He g.cm <sup>-3</sup>
<b>B30105</b>	<i>as-cast</i>	3,300	5,659	5,705 ± 0,003
	homogeneizado	/	/	5,648 ± 0,007
<b>B33107</b>	<i>as-cast</i>	3,310	5,96	5,85 ± 0,003
	homogeneizado	3,305	6,01	5,89 ± 0,01

Tabla 6.13: Densidades, teóricas calculadas a partir de los parámetros de red obtenidos con el programa FullProf, y medidas con picnómetro de He.

### Microestructura y tamaño de grano

La aleación **B30510** se analizó después del tratamiento de homogeneización mediante la técnica EBSD, para comprobar su grado de homogeneidad y determinar el tamaño de grano. En la Fig. 6.33 se muestran 5 mapas EBSD obtenidos en distintas zonas de la sección transversal del lingote. El material obtenido tras el tratamiento de homogeneización tenía una microestructura equiaxial con un tamaño de grano del orden de 150  $\mu\text{m}$ . El análisis de la textura de cada zona estudiada revela que no hay una orientación preferente del material tras el tratamiento térmico.

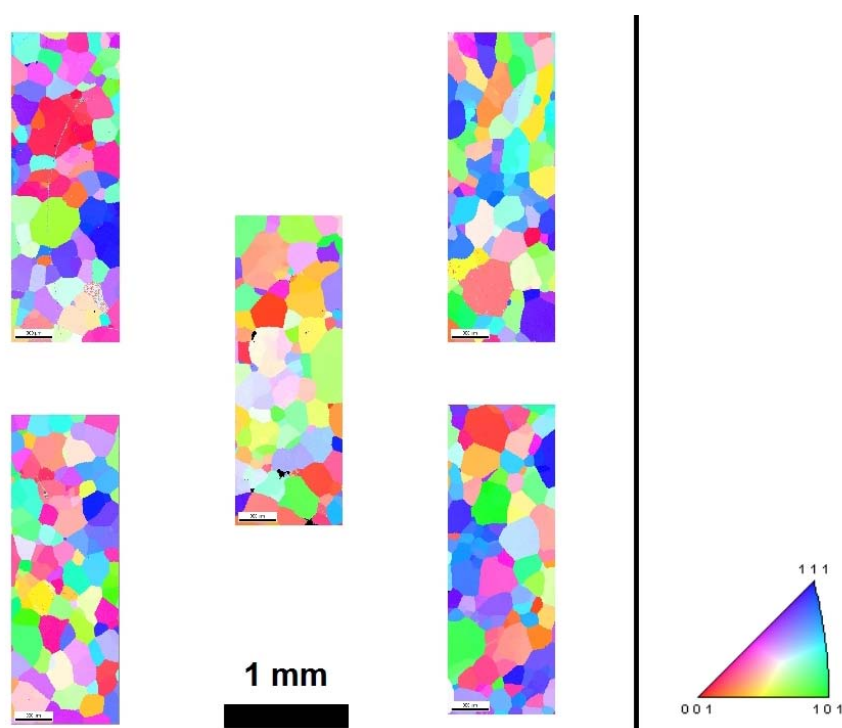


Figura 6.33: Micrografías mostrando los diagramas EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) tras el tratamiento de homogeneización. Las imágenes corresponden a zonas distintas de la sección transversal del lingote.

El efecto de 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$  en la microestructura de la aleación **B30510** se muestra en las Figs. 6.34 - 6.36. En las Figs. 6.34 se muestran los mapas de dos zonas del plano de flujo (XZ) de la probeta después de 4 pasadas. La microestructura en este plano aparece formada por extensas bandas de granos más o menos alargados en direcciones cercanas  $\sim 20^\circ$  o  $\sim 50^\circ$  respecto al eje de la probeta (dirección X de la presión aplicada). Estos granos a su vez suelen estar compuestos por subgranos como puede apreciarse en la imágenes. Además, se observan granos cuasi-

equiaxiales con tamaños de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , junto a otros de tamaño submicrométrico, distribuidos en estrechas franjas localizadas entre las bandas de granos alargados. Según las zonas estudiadas, la razón entre la fracción granos finos a la de granos alargados varía de forma significativa. Esta microestructura es similar a las descritas para aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr laminadas en caliente al 70 %<sup>22</sup>.

En la Fig 6.35B puede apreciarse como es el proceso de refinamiento de un grano con orientación (1 0 1) sobre el plano de flujo (XZ). Se aprecia la formación de finas bandas paralelas de granos submicrométricos formando  $45\text{--}50^\circ$  respecto al eje de extrusión. Además, se observan bandas más cortas y onduladas de estos granos, pero orientadas casi paralelamente al eje X.

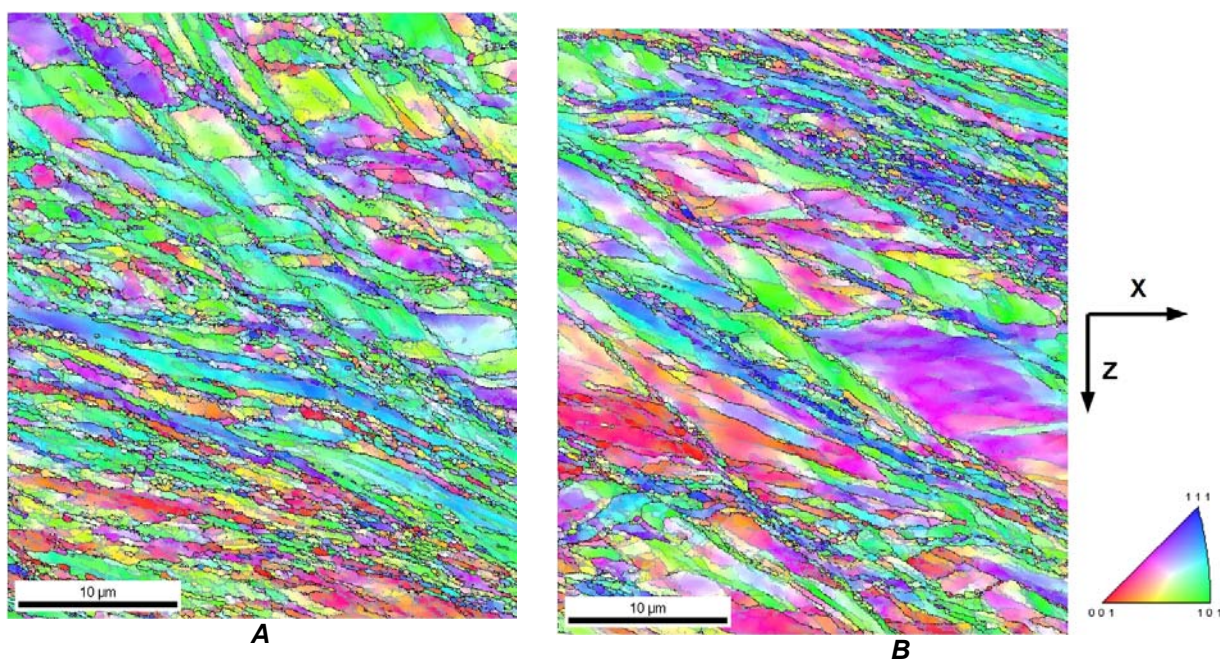


Figura 6.34: Micrografías EBSD del material **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ , en dos zonas distintas del plano de flujo (XZ) de la probeta.

En la Fig. 6.36 se muestran las imágenes EBSD en el plano transversal (YZ) de la probeta tras 4 pasadas por la ruta  $B_A$ , es decir en el plano normal a la dirección de extrusión. Se observan zonas de granos finos entreveradas con grandes granos más o menos oblongos. Además, se encuentran bandas de granos submicrométricos bien definidas. En la imagen 6.36A de baja resolución puede apreciarse el proceso del refinamiento de grano, similar al mostrado en la imagen 6.35B. Este proceso



aparentemente consiste en la formación de bandas paralelas de granos finos alineadas a lo largo de las trazas de los planos de cizalladura en los granos de gran tamaño, del orden de varias decenas de micras. En la imagen 6.36D de alta resolución, se aprecia que estas bandas están formadas por granos muy alargados fragmentados en subgranos, según revela la distribución de orientaciones en el interior de estos granos. Además, en estas bandas se observan granos alargados con tamaños del orden de  $1 - 2 \mu\text{m}$ , y granos submicrométricos equiaxiales del orden de  $0.5 \mu\text{m}$ .

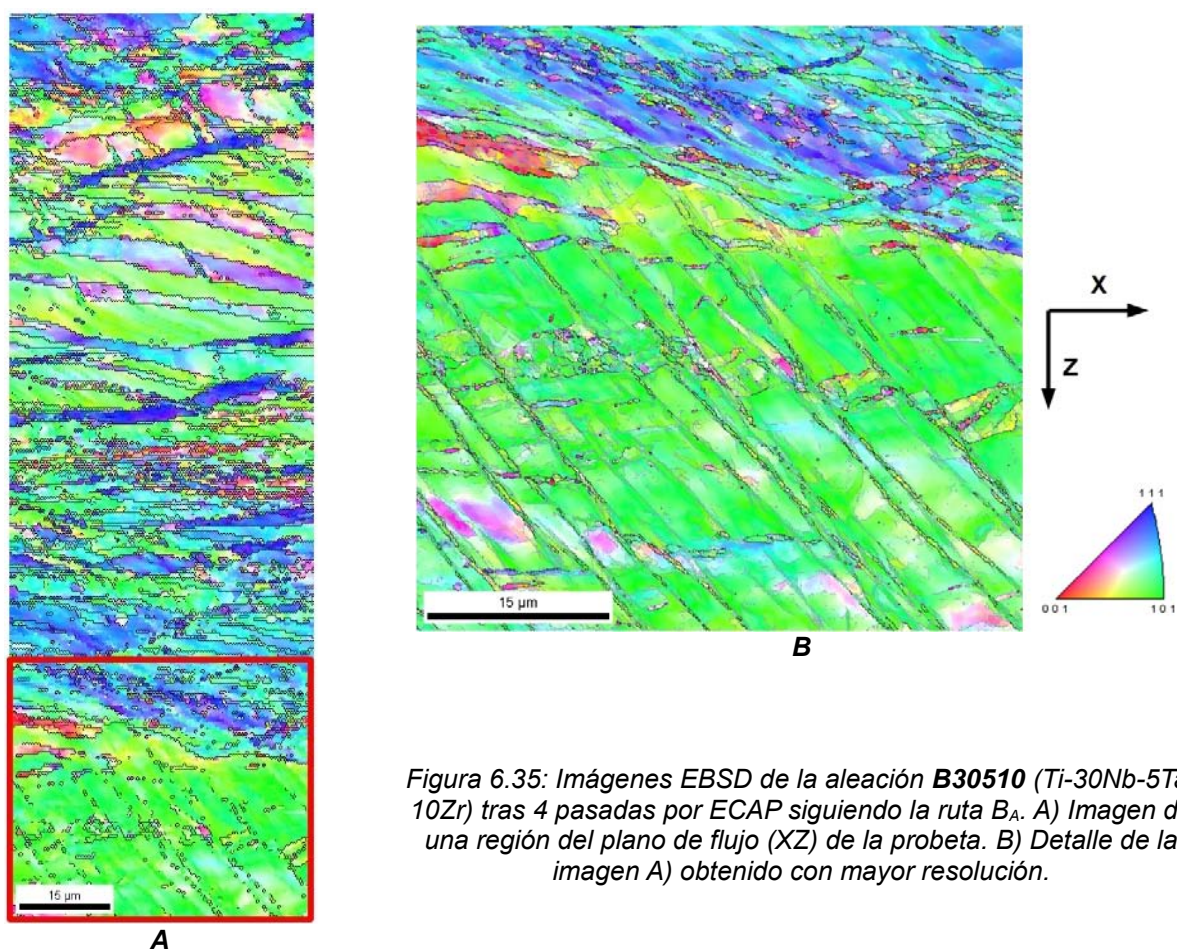


Figura 6.35: Imágenes EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . A) Imagen de una región del plano de flujo (XZ) de la probeta. B) Detalle de la imagen A) obtenido con mayor resolución.

En las Figs. 6.37, 6.38 y 6.39 se muestran mapas EBSD de la aleación **B30510** tras 16 pasadas siguiendo la ruta  $B_A$ , tomadas en distintas zonas del plano transversal (YZ). En todas puede observarse una microestructura bastante homogénea, con un tamaño de grano medio de  $\sim 0,5 \mu\text{m}$ , en cualquier área de la zona estudiada. En la Fig. 6.37B pueden apreciarse además granos de tamaño muy por debajo de la micra, que

parecen aglomerarse alrededor de las fronteras de los granos de tamaño más grande. Por otra parte, al observar a grandes aumentos las imágenes pueden observarse zonas de tamaño nanométrico sin indexar (Fig. 6.38). La falta de indexación, común en las fronteras de grano, podría deberse a la presencia de una fase distinta de la fase  $\beta$ .

Además, en todas las imágenes, en particular en la Fig. 6.39 pueden apreciarse algunos granos algo más alargados, con tamaños ligeramente mayores, de 2 o 3  $\mu\text{m}$ . Estos granos tienen la misma orientación cristalográfica.

### *Textura*

Como se comentó en el Capítulo 4, la técnica EBSD permite determinar la microtextura del material, o sea la distribución de orientaciones de los granos y/o subgranos vecinos confinados en la microestructura. Las Fig. 6.40 y 6.41 muestran las FP  $(1\ 0\ 0)_\beta$ ,  $(1\ 1\ 0)_\beta$  y  $(1\ 1\ 1)_\beta$  del material homogeneizado y después de haber sido deformado 4 y 16 pasadas por ECAP vía la ruta B<sub>A</sub>, respectivamente. Hay que señalar que en el caso del material 4P la textura ha sido determinada en el plano de flujo (plano XZ) y el plano transversal (plano YZ), mientras que para las otras condiciones de procesado la textura se determinó únicamente en la sección transversal (plano YZ). Se observa que el material homogeneizado no manifiesta prácticamente ninguna textura. Sin embargo, después de 4 pasadas el material desarrolla una textura que puede describirse mediante una combinación de 3 orientaciones principales

- $\{3\ 3\ 1\}<0\ 1\ 1>$  girada  $\sim 14^\circ$  respecto a Y – que llamaremos componente R1,
- $\{3\ 3\ 1\}<0\ 1\ 3>$  paralela a Y – que llamaremos componente R2, y
- $\{1\ 1\ 0\}<1\ 1\ 1>$  girada  $\sim 30^\circ$  respecto a Y – que llamaremos componente R3.

Estas 3 orientaciones se indican en la Fig. 6.41A, en la figura de polo  $(1\ 1\ 1)$  indicando los polos de cada orientación (R1 en rojo, R2 en azul y R3 en verde), y en la Fig. 6.41B, en la figura de polo  $(1\ 0\ 0)$ , conectando los polos con triángulos (mismos colores que las anteriores).



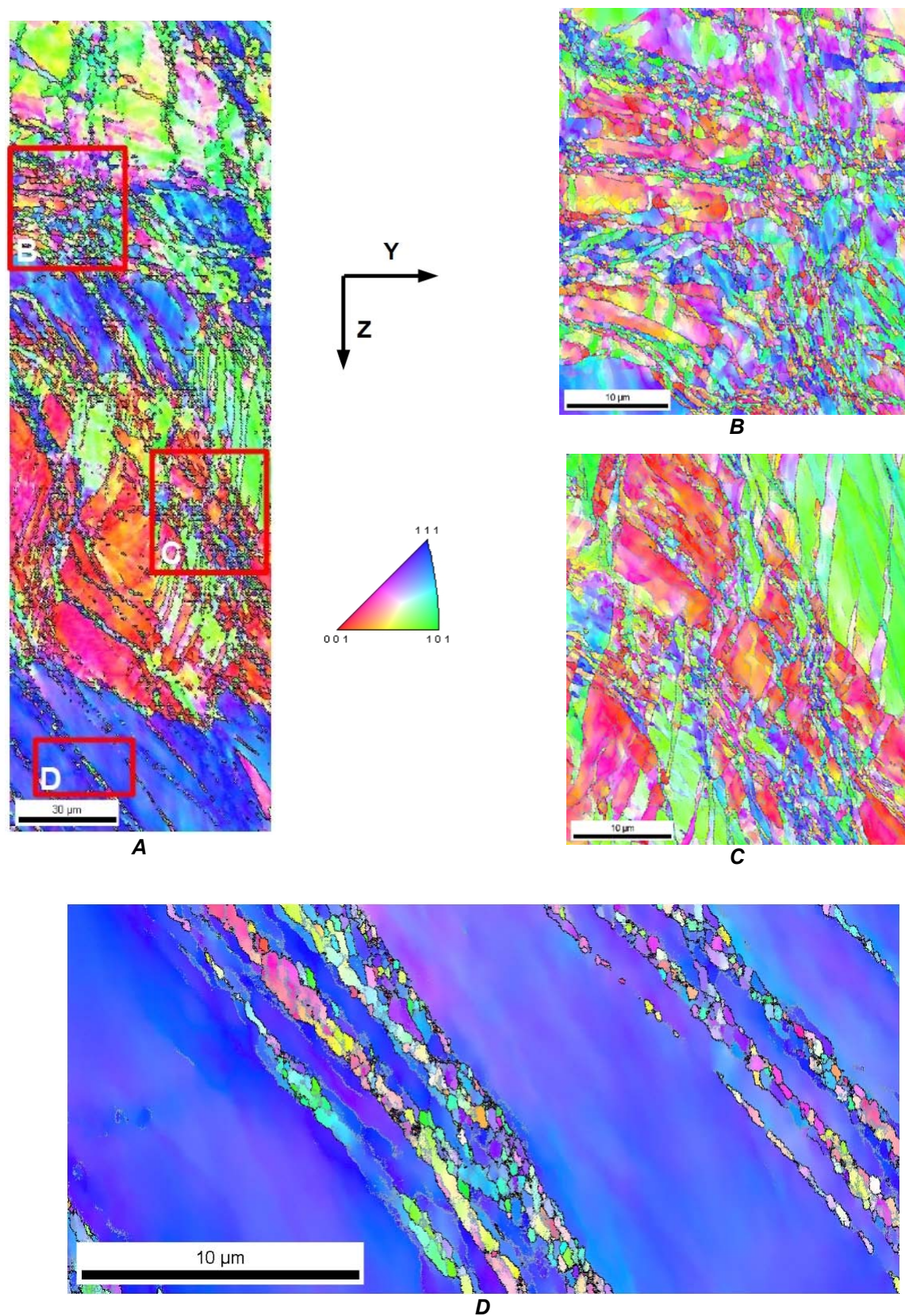


Figura 6.36: Imágenes EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) de diferentes zonas del plano transversal (YZ – normal a la dirección de extrusión) tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . A) Vista general; B), C) y D) detalles obtenidos a alta resolución.



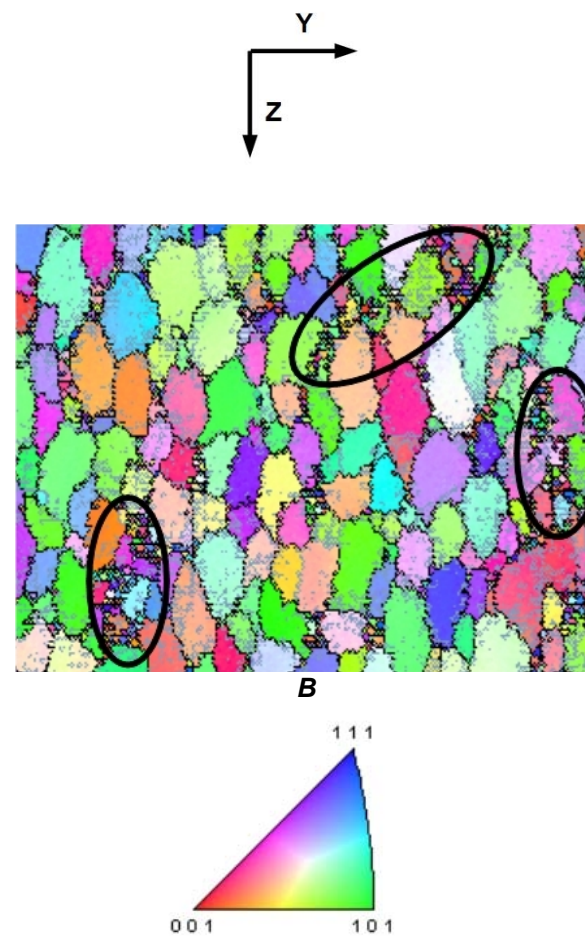
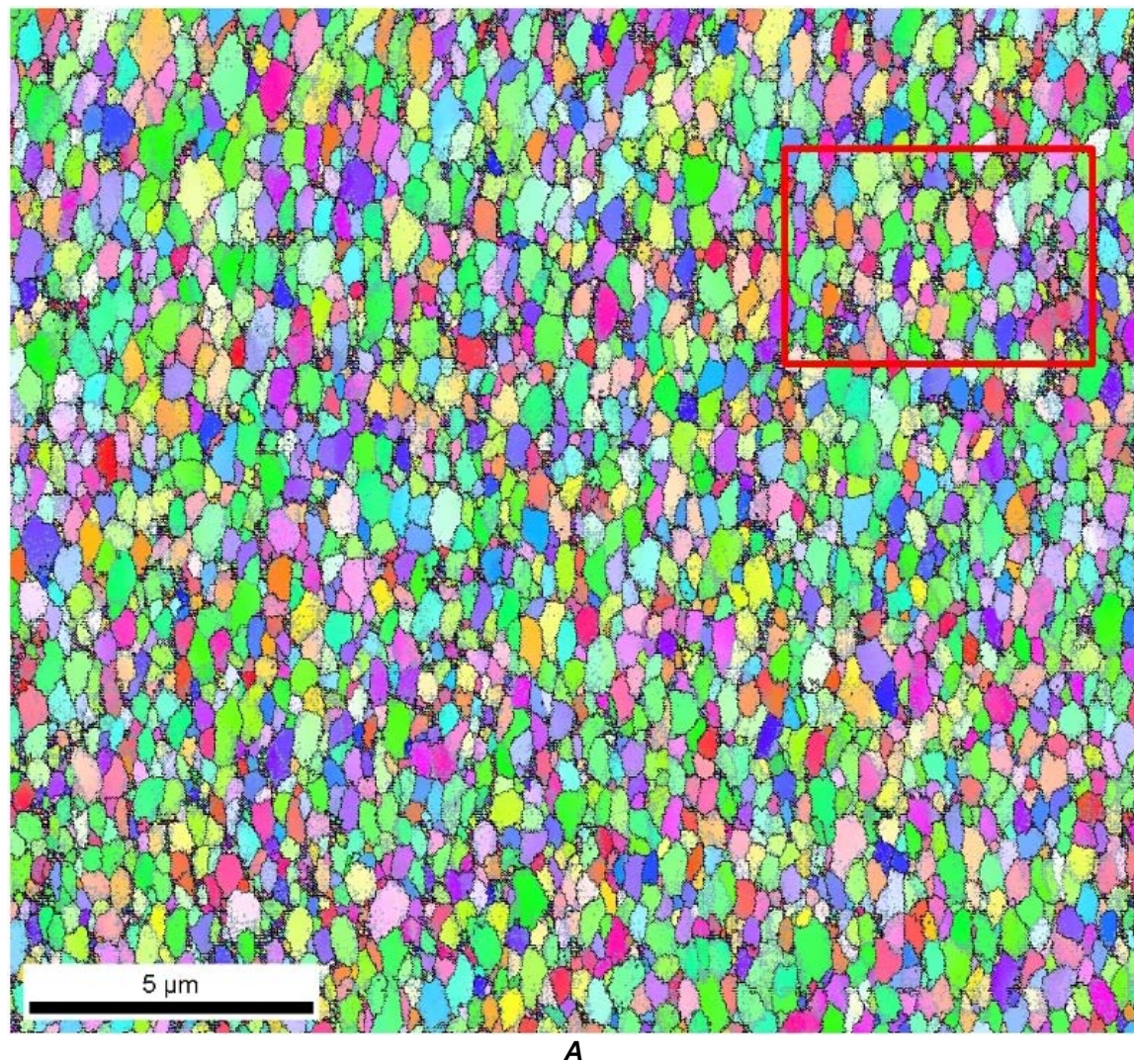


Figura 6.37: Imágenes EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) en una zona del plano transversal (YZ – normal a la dirección de extrusión) tras 16 pasadas por ECAP siguiendo la ruta B<sub>A</sub>. A) Imagen general; B) Imagen ampliada de la zona encuadrada. Las zonas marcadas corresponden a aglomeraciones de granos de tamaño nanométricos.



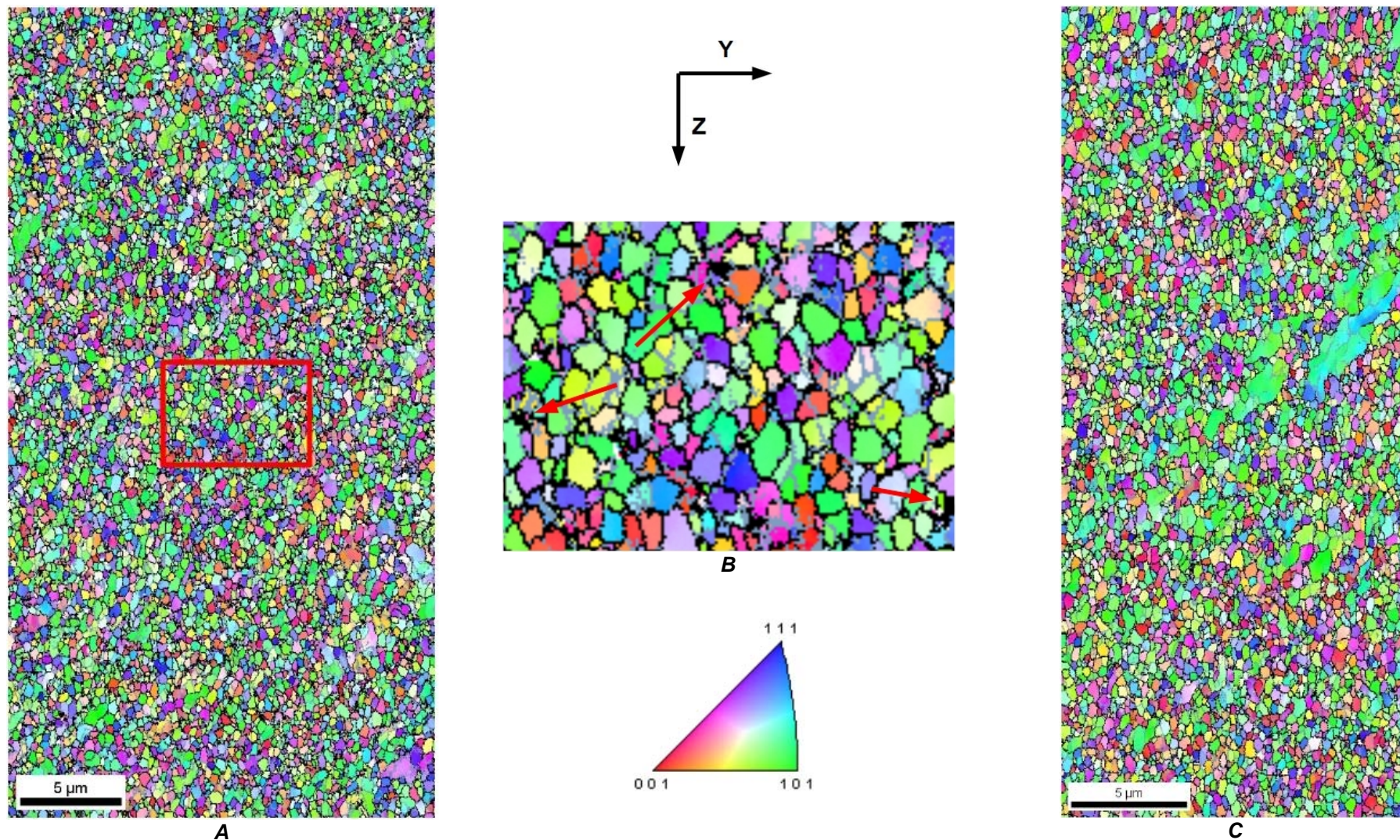
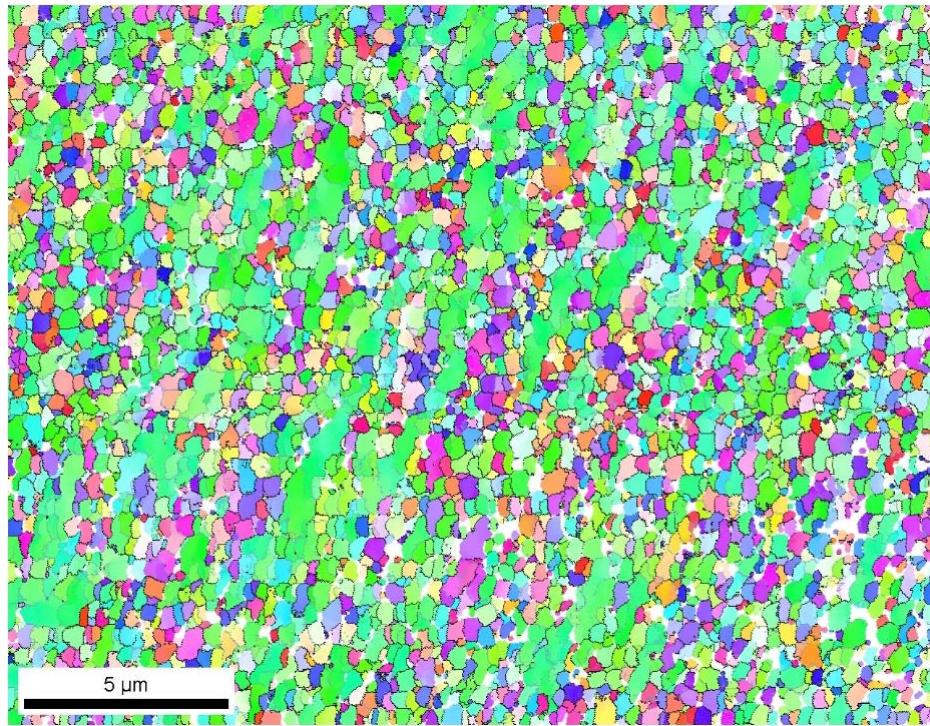
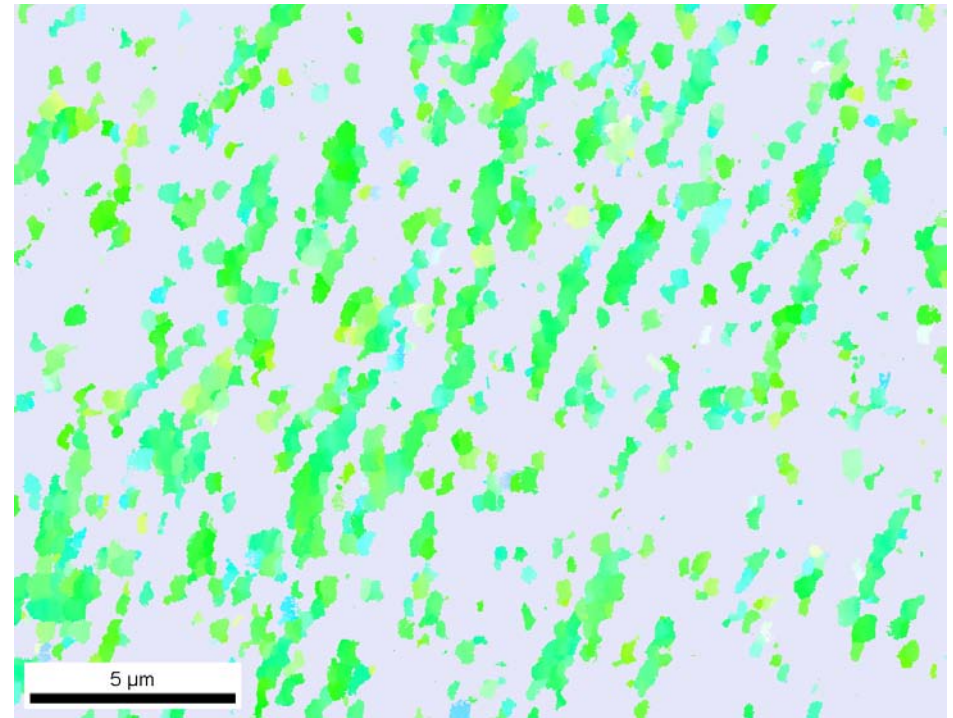


Figura 6.38: Imágenes EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) en dos zonas del plano transversal (YZ – normal a la dirección de extrusión) tras 16 pasadas por ECAP siguiendo la ruta B<sub>A</sub>. A) y C) Imágenes generales; B) Imagen ampliada de la zona encuadrada en A); las zonas marcadas corresponden a zonas donde el software no puede indexar los granos posiblemente por corresponder a una fase distinta de la fase  $\beta$ .





A



B

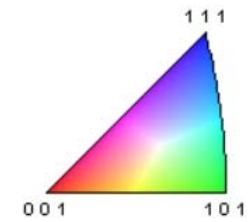
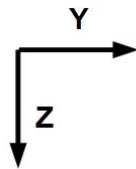


Figura 6.39: Imágenes EBSD de la aleación **B30510** (Ti-30Nb-5Ta-10Zr) en una zona del plano transversal (YZ – normal a la dirección de extrusión) tras 16 pasadas por ECAP siguiendo la ruta B<sub>A</sub>. A) Imagen general; B) Misma imagen mostrando únicamente los granos de mayor tamaño y los granos pequeños que tienen la misma orientación que estos.

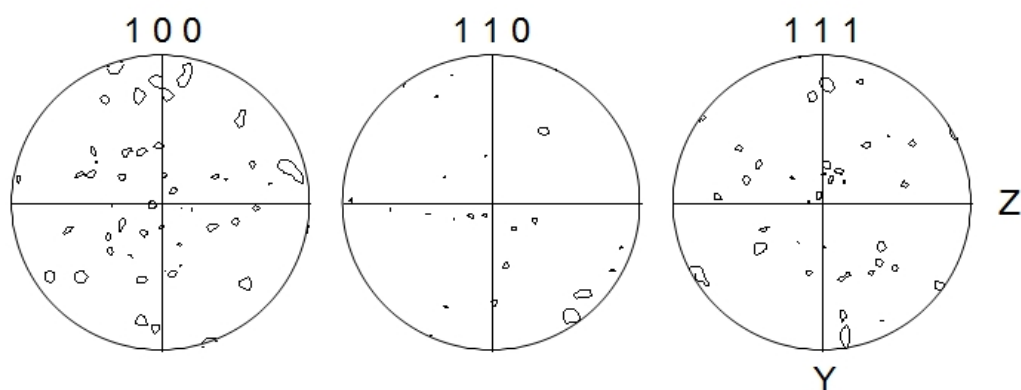


Figura 6.40: Figuras de polo de la aleación **B30510** homogeneizada calculadas a partir de las imágenes EBSD obtenidas de áreas del plano transversal (YZ) de la probeta (zona de  $\sim 60 \text{ mm}^2$ )

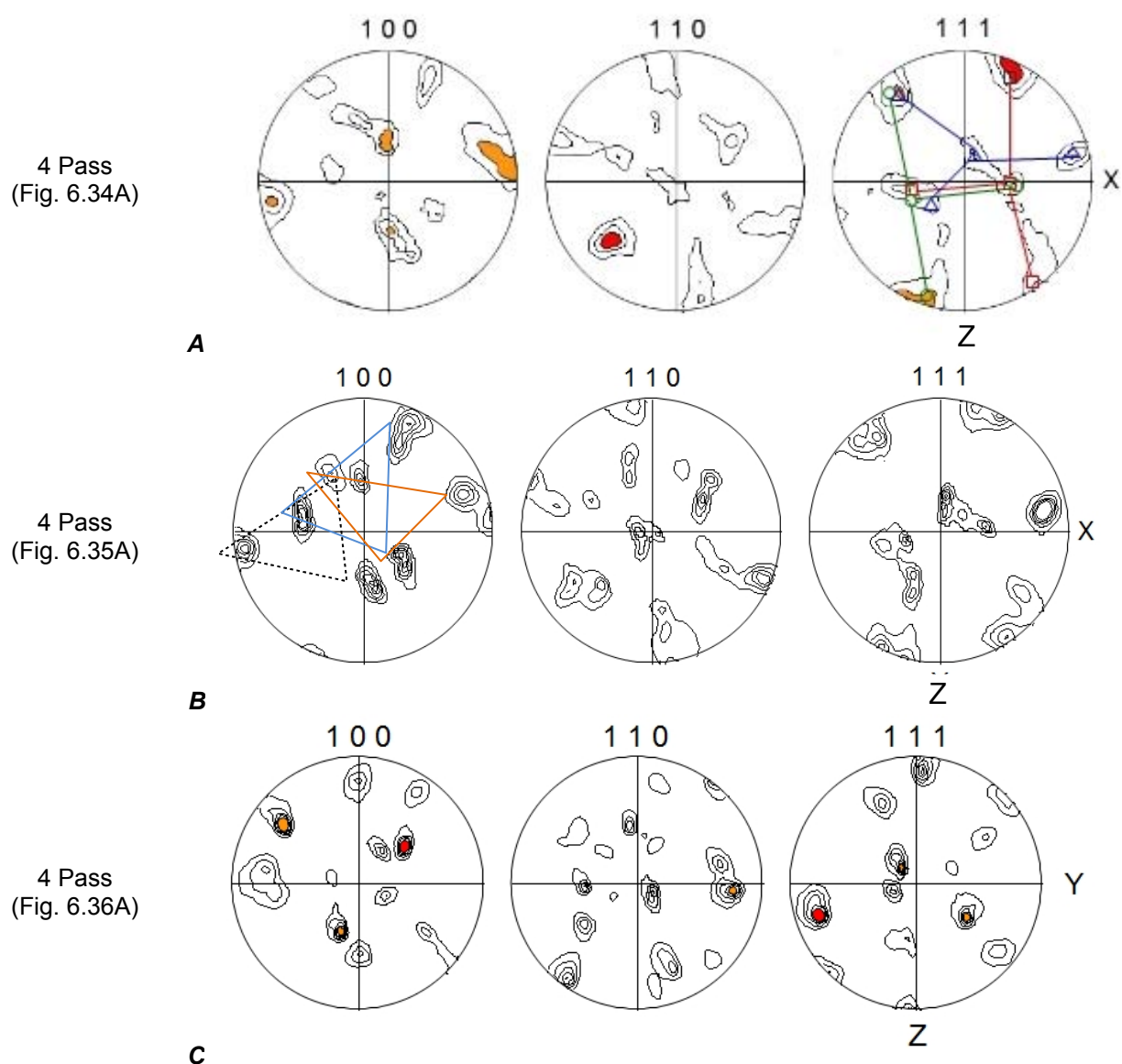


Figura 6.41: Figuras de polo de la aleación **B30510** tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . Las figuras de polo se han determinado a partir de las imágenes EBSD de las Figs. 6.34A, 6.35A (ambas en el plano de flujo XZ) y 6.36A (imagen en el plano transversal YZ).

En la Fig. 6.42 se dan las FP (1 0 0), (1 1 0) y (1 1 1) correspondientes a los mapas de orientaciones obtenidas en distintas zonas en el plano transversal del material después de 16 pasadas mostradas en las Fig. 6.37 y 6.38. En todas las zonas estudiadas se observa que la textura es similar, y puede describirse mediante una combinación de las orientaciones  $\{1\ 1\ 1\}\langle 0\ 1\ 1\rangle$  y  $\{1\ 0\ 0\}\langle 1\ 1\ 0\rangle$  (o fibras  $\langle 1\ 1\ 1\rangle$  y  $\langle 0\ 0\ 1\rangle$ ).

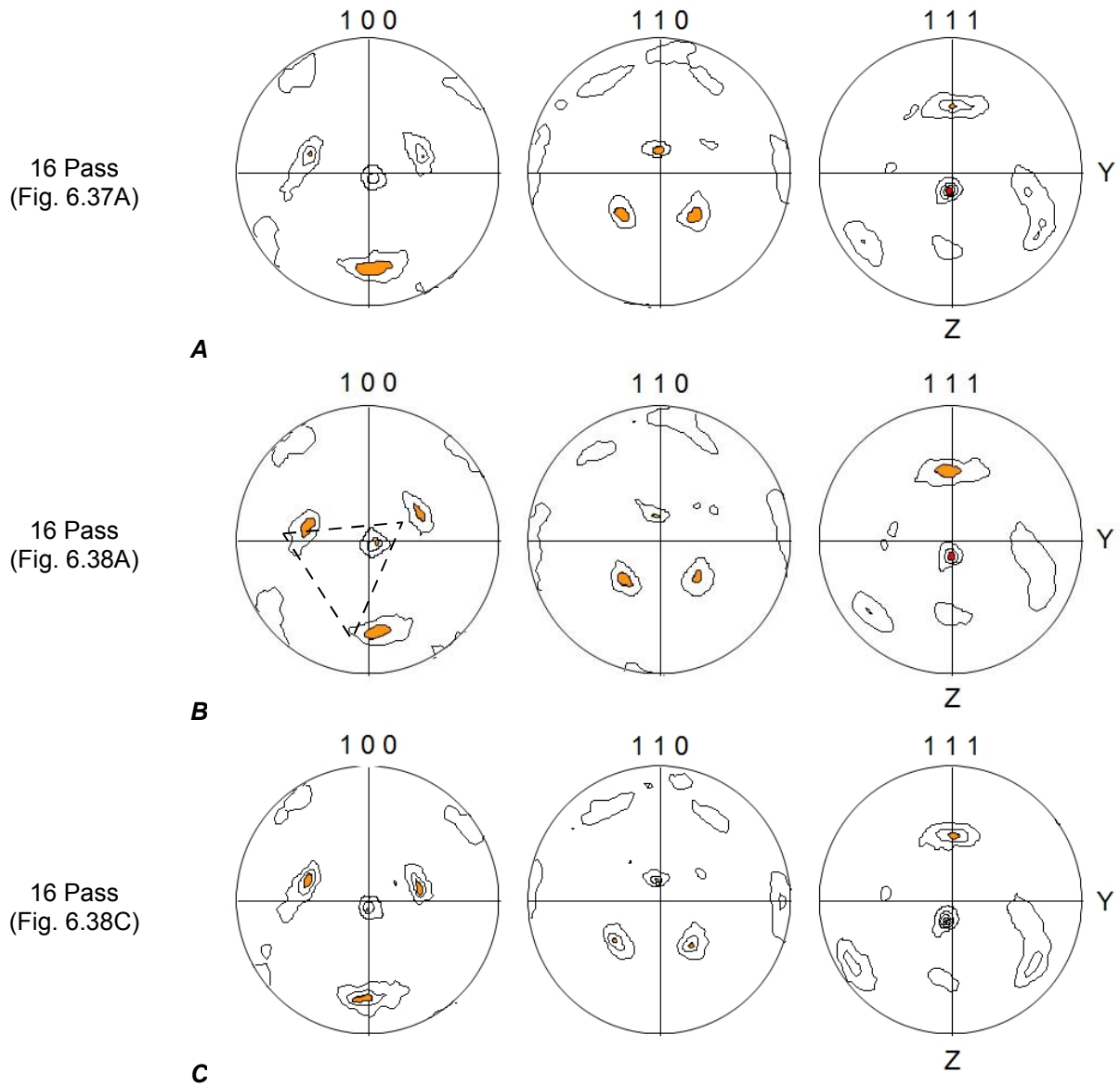


Figura 6.42: Figuras de polo de la aleación **B30510** tras 16 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . Las figuras de polo se han determinado a partir de las imágenes EBSD de las Figs. 6.37 y 6.38, medidas en el plano transversal (YZ).

La microtextura hallada en diferentes zonas del material deformado puede contribuir a entender el mecanismo de deformación responsable de los cambios microestructurales que están teniendo lugar durante el ECAP. Las observaciones microscópicas indican claramente que el material sufre una recrystalización dinámica durante la deformación que conduce a un afinamiento de grano.

En la Fig. 6.43A se presenta una micrografía del material después de 4 pasadas obtenida en el plano de flujo en la cual se distingue una zona recrystalizada (zona 1) y otra muy deformada con bandas de deformación (zona 2). Las FP (1 0 0), (1 1 0) y (1 1 1) correspondientes a la zona deformada (zona 2 sólo) y ambas zonas a la vez (zona 1+2) se dan en las Fig. 6.43B y C, respectivamente. Hay que notar que 4 pasadas siguiendo la ruta  $B_A$  no son suficientes para lograr una recrystalización total del material. No obstante la recrystalización es total en la muestra tras 16 pasadas. La textura en la zona deformada por bandas es la componente  $\{1\ 1\ 0\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$  con el eje  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  girado  $\sim 20^\circ$  respecto al eje Y. No obstante, en la zona recrystalizada la textura es próxima a la orientación  $\{3\ 3\ 1\} \langle 0\ 1\ 3 \rangle$ , tal como puede deducirse de la textura mas general mostrada en la Fig. 6.43C. El análisis de textura muestra que podría existir una relación de rotación entre la zona de bandas y la zona recrystalizada, que explicaría el mecanismo de fragmentación de la estructura de bandas. Aparentemente, una rotación de  $40^\circ$  respecto al eje  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  puede explicar mejor los cambios microestructurales durante la recrystalización que lleva a una drástica disminución de la intensidad de la textura, 145 m.r.d. en la zona 2 frente a los 32 m.r.d. en la zona global. Del mismo modo, en el plano transversal de la muestra (YZ) después de 4 pasadas la rotación  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  girado  $40^\circ$  describe la fragmentación de los granos gruesos iniciales en granos finos durante la deformación por ECAP tal como se ilustra en la Fig. 6.44.



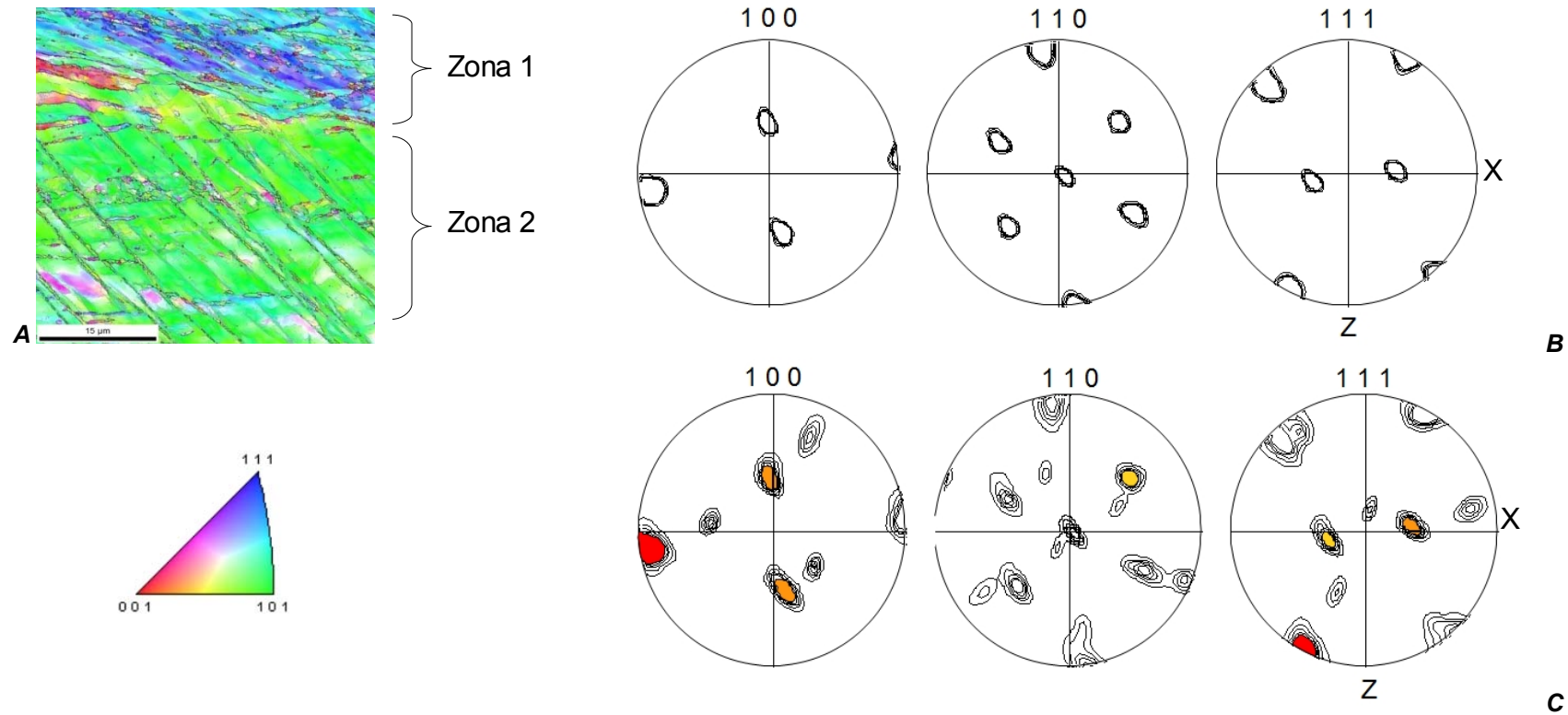


Figura 6.43: Imágenes EBSD y FP del material **B30510** tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . Se muestra el efecto del refinamiento del grano sobre la textura del material. A) Imagen EBSD correspondiente. B) Imágenes de FP obtenidas exclusivamente de la zona deformada (zona 2) mostrados en la imagen EBSD tomada del plano de flujo (XZ). C) Imágenes de FP correspondientes a la imagen EBSD entera (zona 1+2).

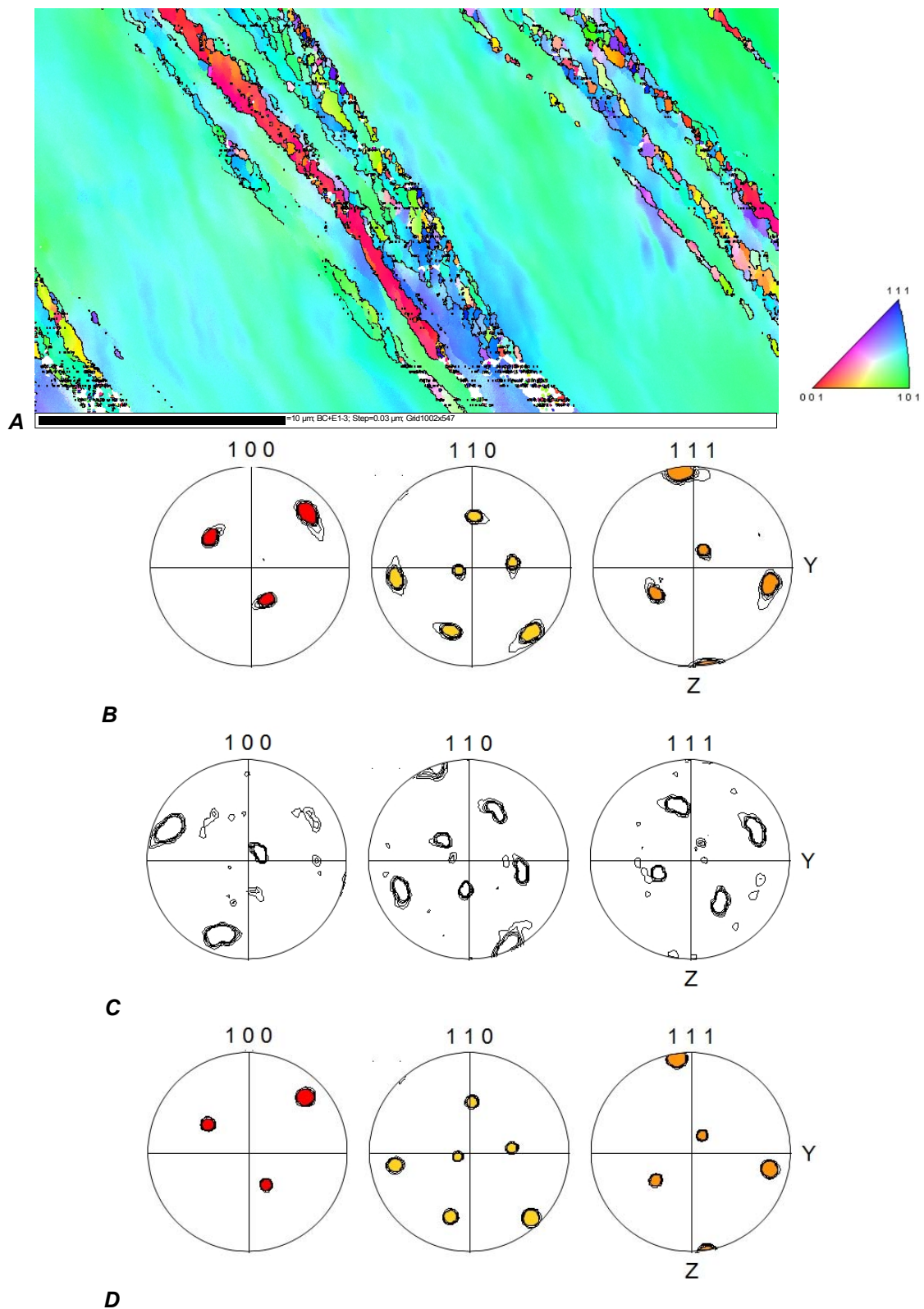


Figura 6.44: Imágenes EBSD y FP del material **B30510** tras 4 pasadas por ECAP siguiendo la ruta  $B_A$ . Se muestra el efecto del refinamiento del grano sobre la textura del material. A) imagen EBSD en el plano transversal (YZ); B) Figuras de polo de la imagen entera. C) Figuras de polo de la banda de granos rojos; D) Figuras de polo teniendo en cuenta únicamente la contribución del grano azul.

### 6.3.4. Caracterización mecánica

Las medidas del módulo de Young en las probetas preparadas de los lingotes fundidos se hicieron sin ningún problema utilizando la técnica de resonancia. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 6.14. Las aleaciones **B33107** y **B30105** presentan módulos elásticos de  $\sim 65$  GPa, el mismo valor que el obtenido a temperatura ambiente en varios estudios<sup>1,23</sup>, para materiales sin tratar termomecánicamente. Para las aleaciones **B30510** y **B30103** se obtuvieron valores de 78 y 96 GPa, respectivamente. Sin embargo, el valor alto medido en la aleación **B30103** no puede explicarse únicamente por el descenso de Zr del 5% al 3%, manteniendo en un 10% el Ta. Este cambio tan grande en el módulo elástico debe atribuirse a un cambio en la estructura electrónica de la aleación.

Probeta	Estado		Modulo de Young (GPa)	Microdureza (MPa)
<b>B33107</b>	As Cast		$63,6 \pm 0,7$	$2050 \pm 100$
	Tras Homogeneización		$66 \pm 1$	$2000 \pm 100$
	ECAP	4 pasadas	/	$2000 \pm 100$
<b>B30105</b>	As Cast		$64 \pm 2$	$2100 \pm 100$
	Tras Homogeneización		$66 \pm 1$	$2050 \pm 100$
	ECAP	1 pasada 4 pasadas	/	$1750 \pm 100$ $1900 \pm 150$
<b>B30510</b>	Tras Homogeneización		$78 \pm 2$	
<b>B30103</b>	Tras Homogeneización		$96 \pm 7$	

Tabla 6.14: Medidas del módulo de Young y microdureza para las aleaciones de Ti-Nb-Ta-Zr preparadas por colada.

Estas aleaciones por fundición resultaron tener una microdureza bastante más baja que las de las aleaciones de composición equivalentes obtenidas por vía P/M y que resultaban ser del tipo  $(\alpha+\beta)$ . Tanto en el estado *as-cast* como en el estado as-homogeneizado, la microdureza de las aleaciones **B33107** y **B30105** fue de  $\sim 2050$  MPa, con una dispersión relativamente pequeña, lo que sugiere la buena homogeneización del material. La primera pasada de ECAP produce un ablandamiento significativo de la aleación **B30105**, pero la dureza se recupera tras realizar 4 pasadas.



---

Los resultados de los ensayos de tracción de la aleación **B30510** a temperatura ambiente se muestran en la Fig. 6.45; se presentan las curvas más representativas del comportamiento obtenidas a partir de muestras tras el recocido de homogeneización y procesadas 1, 4 y 16 pasadas por ECAP. Una simple pasada de ECAP induce una notable mejora de la resistencia mecánica y ductilidad de la aleación, pues la resistencia pasa de ~480 MPa a ~620 MPa y la deformación de fractura pasa de ~6 % a ~8 %. Después de la 4ª y 16ª pasada siguiendo la ruta B<sub>A</sub>, la ductilidad de la aleación se reduce espectacularmente, con deformaciones de fractura del orden del 1 % en ambos casos. La resistencia mecánica de otra parte va creciendo ligeramente con el número de pasadas, llegando a ser de ~ 650 MPa y ~ 720 MPa, para la aleación tras 4 y 16 pasadas, respectivamente.

El sorprendente endurecimiento y la espectacular pérdida de ductilidad de la aleación **B30510**, después de 4 pasadas, podría estar relacionado con la profusión de puntos en las fronteras de grano que no pueden indexarse en las imágenes EBSD por el software de adquisición de datos. En el caso del material procesado 4 veces, la resolución empleada en el registro de las imágenes EBSD, menor que en el caso del material deformado 16 veces, no permite distinguir tales puntos en las fronteras de granos. En el inserto de la Fig. 6.38 pueden apreciarse regiones donde existen aglomeraciones de estos puntos. Esto podría atribuirse a la presencia de granos nanométricos de una fase distinta a la bcc. A falta de un estudio exhaustivo de microscopía de transmisión que pueda confirmar la presencia y naturaleza de estas fases en las muestras después de 16 pasadas, el endurecimiento y pérdida de ductilidad después de 16 pasadas de ECAP se atribuye a la formación de una fase frágil. Tentativamente, puede atribuirse a la posible formación de la fase meta-estable  $\omega$  (hcp) que es responsable del endurecimiento y pérdida de ductilidad de las aleaciones de Ti del tipo  $\beta$ <sup>24,25,26</sup>. No parece que la fase formada sea la martensita  $\alpha'$  (hcp) o  $\alpha''$  (ortorrómbica) ya que éstas no deberían causar semejante fragilización en las aleaciones de Ti<sup>27</sup>.

---

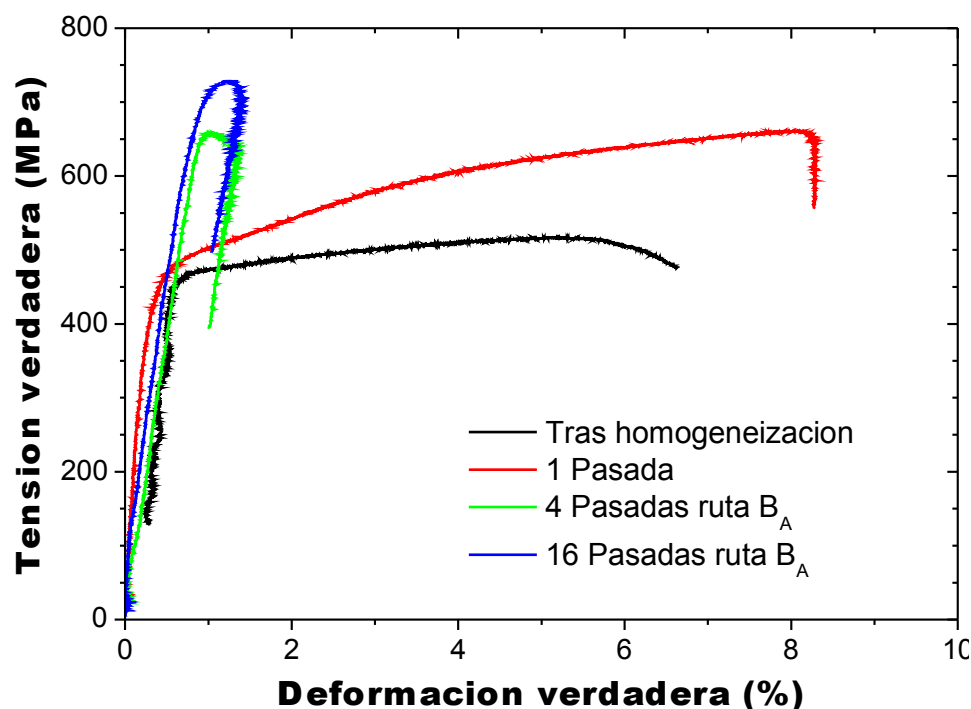


Figura 6.45: Curvas tensión-deformación del material **B30510** en función del estado de deformación. Ensayos realizados a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de 0,1 mm.min<sup>-1</sup>

## 6.4. Conclusiones

No se han conseguido aleaciones de Ti con las características de *gum metal* procesando mediante ECAP materiales preparados por pulvimetalurgia o mediante fundición o colada. Las aleaciones preparadas tenían módulos de Young más bajos que los del Ti y sus aleaciones convencionales, y sus características mecánicas no alcanzaban las propiedades características del *gum metal*.

En el caso del material fabricado por la ruta pulvimetalúrgica, dos razones pueden explicar este resultado:

1. La porosidad residual en los materiales preparados, independiente de la vía empleada, HIP enlatado o CIP/SINT/HIP. En el caso de los materiales preparados por CIP/SINT/HIP, esta porosidad fragilizaba demasiado el material, por lo que no pudo ser procesado por ECAP.
2. La microestructura del material. Las aleaciones preparadas por P/M presentaban una microestructura bifásica  $\alpha$ - $\beta$  estable. Ninguno de los tratamientos térmicos

---

ensayados condujo a la obtención de un material completamente en fase  $\beta$ . A la hora de realizar ensayos de tracción, la fase  $\alpha$  resultó ser la fase donde se iniciaba la fractura del material.

En el caso del material preparado por fundición, los dos problemas anteriores desaparecieron. Los lingotes obtenidos por colada no presentaban porosidad, y todas las aleaciones preparadas se presentaban en fase  $\beta$ , tanto en el estado *as-cast* como después del tratamiento de homogeneización. Las probetas obtenidas de estos lingotes pudieron procesarse mediante ECAP hasta alcanzar materiales con tamaños de grano del orden de 0,5  $\mu\text{m}$ . La aleación de Ti-30Nb-5Ta-10Zr se sometió hasta a 16 pasadas de ECAP, investigándose sus características estructurales y comportamiento mecánico. Con esta aleación se obtuvieron los siguientes resultados:

1. El tratamiento de ECAP siguiendo la ruta  $B_A$  indujo una textura  $\{1\ 1\ 0\}\langle 0\ 0\ 1\rangle$  en las primeras pasadas. Al refinarse los granos, hacerse equiaxiales y homogeneizarse con el aumento del número de pasadas, la intensidad de la textura se debilita con una tendencia a presentar una textura en fibras con ejes  $\langle 1\ 1\ 1\rangle$  y  $\langle 0\ 0\ 1\rangle$ .
2. La resistencia mecánica y ductilidad mejoraban notablemente con el tratamiento ECAP tras una primera pasada. Sin embargo, se encontró que a partir de 4 pasadas las propiedades mecánicas se deterioran dramáticamente, obteniéndose un material bastante frágil, al menos a temperatura ambiente.
3. 16 pasadas de ECAP produjeron una microestructura homogénea con granos del orden de 1  $\mu\text{m}$  y equiaxiales, pero también indujo, aparentemente, la formación de una fase frágil.

El procesado por ECAP resultó ser, por lo tanto, efectivo a la hora de afinar la microestructura del material, reduciendo el tamaño de grano inicial de 150  $\mu\text{m}$  a tamaños de 0,5  $\mu\text{m}$  tras 16 pasadas siguiendo la ruta  $B_A$ .

---

---

## 6.5. Referencias

---

- 1 C.F. Yolton, F.H. Froes, R.F. Malone, *Metallurgical Transactions A* 10A (1979) 132–134.
- 2 L.M. Elias, S.G. Schneider, S. Schneider, H.M. Silva, F. Malvisi, *Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys*, *Mat. Sci. Eng. A432* (2006) 108-112
- 3 R. Banerjee, S. Nag, J. Stechschulte, H. L. Fraser, *Strengthening Mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys*, *Biomaterials* 25 (2004) 3413-3419
- 4 C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram, *Influence of cooling rate on microstructure of Ti-nb alloy for orthopaedic implants*, *Mat. Sci. Eng. C27* (2007) 908-913
- 5 J. Kováčik, *J. of Mat. Sci. Letter* 18 (1999) 1007 – 1010
- 6 R.M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2<sup>nd</sup> edition, *Metal Powder Industries Federation, Princeton* (1994)
- 7 C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184
- 8 P. Bellon, P. Bhattacharya, R.S. Averbach, S.J. Hales, *J. Alloys Comp.* 368 (2004) 187-196
- 9 H. Zoz, D.Ernst, H. Weiss, M. Magini, c. Powell, C. Suryanarayana, F.H. Froes, *Mechanical alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) using the Simoloyer\* (\*Zoz – horizontal rotary ball mill)*
- 10 H. Zoz, D.Ernst, *Mechanical alloying using cycle operation – a new way to synthesize CMB-Materials –*, 5<sup>th</sup> *International Conference on Advanced Particulate Materials and Processes*, April 7, 1997 West Palm Beach, Florida
- 11 W. Wei, Y. Liu, K. Zhou, B. Huang, *Powder Metallurgy*, Volume 46, Number 3 (10/2003)
- 12 S. Naka, R. Penelle, R. Ualle y P. Lacombe, *Ti'80, Science and Technology*, H. Kimura and O Izumi (editores), p. 955, *AIME New York* (1980)
- 13 T. Karthikeyan et al. *Scripta Materialia* 55 (2006) 771–774
- 14 N. Gey, M. Humbert, *Acta Materialia* 50 (2002) 277–287
- 15 H. Moustahfid, N. Gey, M. Humbert and M.J. Philippe. *Met. Mater. Trans.* **28A** (1997), p. 51
- 16 M.G.Glavicicb, P.A. Kobryna, T.R. Bielerc, S.L. Semiatina, *Materials Scienceand Engineering A* 346 (2003) p-50, 59
- 17 D. Bhattacharyya, G.B. Viswanathan, Robb Denkenberger, D. Furrer, Hamish L. Fraser, *Acta Materialia* 51 (2003) 4679–4691
- 18 L.M. Elias, S.G. Schneider, S. Schneider, H.M. Silva, F. Malvisi, *Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys*, *Mat. Sci. Eng. A432* (2006) 108-112
- 19 R. Banerjee, S. Nag, J. Stechschulte, H. L. Fraser, *Strengthening Mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta*

- 
- and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys, *Biomaterials* 25 (2004) 3413-3419
- 20 C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram, Influence of cooling rate on microstructure of Ti-nb alloy for orthopaedic implants, *Mat. Sci. Eng. C27* (2007) 908-913
  - 21 X. Tang, T. Ahmed and H. J. Rack, Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1805-1811
  - 22 B. Sander, D. Raabe, Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based  $\beta$ -Titanium alloy after warm rolling and recrystallization, *Mat. Sci. Eng. A* 479 (2008) 236-247
  - 23 N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda, H. Toda, *Mat. Sci. Eng. C25* (2005) 370-376
  - 24 J.L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Ti Alloys*, ASM (1987) p. 190
  - 25 M.G. Mendiratta, G. Lütjering and Wiessman, *Metall. Trans.* 2 (1971) 2599
  - 26 H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Mat. Sci. Eng. A* 438-440 (2006) 839
  - 27 C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH, Weinheim (Alemania) 2003, 8
-



---

## General Conclusions

### Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In this study Ti containing 0.6 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been successfully prepared by a powder metallurgy route (P/M) consisting in four main stages: 1) blending and milling of the powders, 2) compaction by cold isostatic pressing, 3) vacuum sintering for 16 h at 1573 K, and 4) hot isostatic pressing for 3 h at 1623 K under Ar pressure of 193 MPa.

After the homogenization treatment the P/M Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> billets material could be successfully processed by ECAP at 873 K. ECAP processing under the present conditions produced a qualitative improvement of the mechanical properties of Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The material, which is completely fragile at temperatures below 473 K, acquires a good ductility at 473 K after the first ECAP pass. After 3 passes following routes B<sub>A</sub> or B<sub>C</sub>, the samples become ductile at temperatures as low as 373 K. At that temperature, a tensile strength as high as 986 MPa and a strain at fracture of ~ 23 % were reached when the material was ECAP processed for up to 4 passes via route B<sub>A</sub>. Such tensile strength clearly surpasses the resistance of CP Ti, and of any other grade of Ti processed by conventional techniques, as well as some of its commercial alloys.

The microstructural analysis of the ECAP deformed samples demonstrates that the improvement in the mechanical properties of the Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is due to the grain refinement. The redistribution of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles produced by ECAP could have contributed to this improvement as well. After 4 passes the efficiency of the grain refinement appears to be independent of the processing route, at least for routes A, B<sub>A</sub> and B<sub>C</sub>.

---

The first ECAP pass developed an discontinuous fiber texture with two components:  $(1\ 1\ \bar{2}\ \bar{2})[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$  y  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[\bar{1}\ 1\ 0\ 0]$ . This texture was transformed into another discontinuous fiber with an orientation  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)[0\ 0\ 0\ 1]$  after four ECAP passes by routes A, B<sub>A</sub> or B<sub>C</sub>. In contrast to the predictions of the deformation models, route C passes cannot destroy the texture induced by the previous ECAP pass.

Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P/M Ti, both processed by the same P/M route, exhibited a much higher oxidation resistance than Ti processed by conventional techniques. The oxidation characteristics of these P/M Ti materials are due to the growth of a dense scale of TiO<sub>2</sub> on the surface, instead of the typical multilayered TiO<sub>2</sub> scale that develops on the surface of Ti produced by conventional techniques. The Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition to Ti slightly increased its oxidation rate for  $T \leq 1073$  K but reduces it noticeably at 1173 K. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appears to increase the formation temperature of the protective scale in P/M Ti. The oxidation behaviour observed for Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P/M Ti has revealed the effect of the processing technique on the oxidation kinetics of Ti. The present P/M route enhances the oxidation resistance of Ti and favours the formation of a protective dense scale of TiO<sub>2</sub>.

The mechanical characteristics of P/M Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> processed by ECAP, along with its high resistance to oxidation at high temperatures, could make this material into a potential substitute for CP Ti and other P/M alloys less resistant to oxidation or corrosion.

## **Ti-Nb-Ta-Zr alloys**

β-type Ti-Nb-Ta-Zr alloys with different compositions have been prepared using two different P/M routes and a casting technique. The elemental powders were mechanically alloyed until a unique β-phase powder was reached. The alloys obtained by the P/M routes presented a low Young's modulus, as low as ~40 Gpa depending on the composition, lower than what Ti alloys used nowadays for biomedical applications present. However, after the HIP treatment the alloys exhibited a high fraction of α-phase, and too high a residual porosity. The formation of α-phase could not be inhibited by means of heat treatments, neither the residual porosity reduced below ~5 %, irrespective of the P/M route. These P/M alloys were brittle at temperatures  $\leq 773$  K. Although they exhibited



---

some ductility at 973 K, the billets obtained could not be processed by ECAP. The microscopy observations revealed that brittle fracture of these alloys was initiated at the  $\alpha$ -phase regions.

Alloys with compositions Ti- $x$ wt%Nb- $y$ wt%Ta- $z$ wt%Zr ( $30 \leq x \leq 36$ ;  $5 \leq y \leq 10$ ;  $3 \leq z \leq 10$ ) processed by arc-melting and mould-casting resulted in billets that could be successfully ECAP processed. These alloys resulted entirely in  $\beta$ -phase both in the as-cast condition and after homogenization, and were free of porosity. Billets of the Ti-30Nb- $y$ Ta-10Zr alloy produced by this technique, with a mean grain size of  $\sim 150$   $\mu\text{m}$  after being homogenized, were ECAP processed for up to 16 passes via route B<sub>A</sub>. The microstructural EBSD analyses demonstrate that ECAP processing can refine the microstructure of these alloys down to average grain sizes of  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$ . A single ECAP pass produced a shear-type texture that remained quite unalterable for the subsequent ECAP passes.

A single ECAP pass also produced remarkable changes in the tensile properties of the Ti-30Nb-5Ta-10Zr alloy. The tensile strength increased from 480 to 620 MPa. In addition, its strain hardening capability and uniform strain increased significantly in comparison with the homogenised alloy. After 4 and 16 ECAP passes, the tensile strength still increased but the strain at fracture fell down to values as low as  $\sim 1.5\%$ . In the alloy ECAP processed for 16 passes, the EBSD analyses revealed the presence of some unidentified intergranular phase, which could have been developed as a result of the repetitive ECAP passes at 790 K. This non-bcc phase might be responsible for the detrimental effect of ECAP processing beyond several passes.

The origin and identification of this phase, as well as the confirmation of its detrimental effect on the mechanical properties of this type of alloys, should be a subject of future detailed studies.



## Apéndice A: Probetas de tracción

### Probetas planas

Probetas pequeñas:

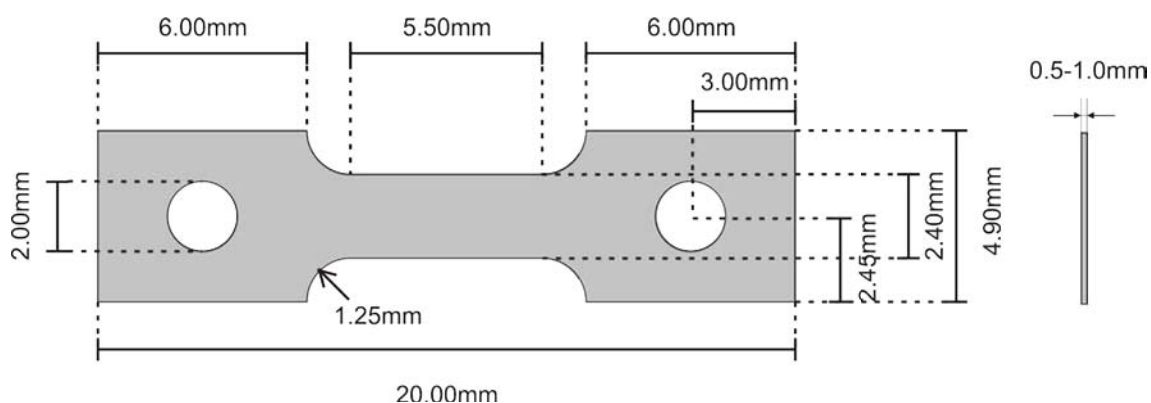


Figura A.1: Probetas de tracción planas pequeñas.

Probetas grandes:

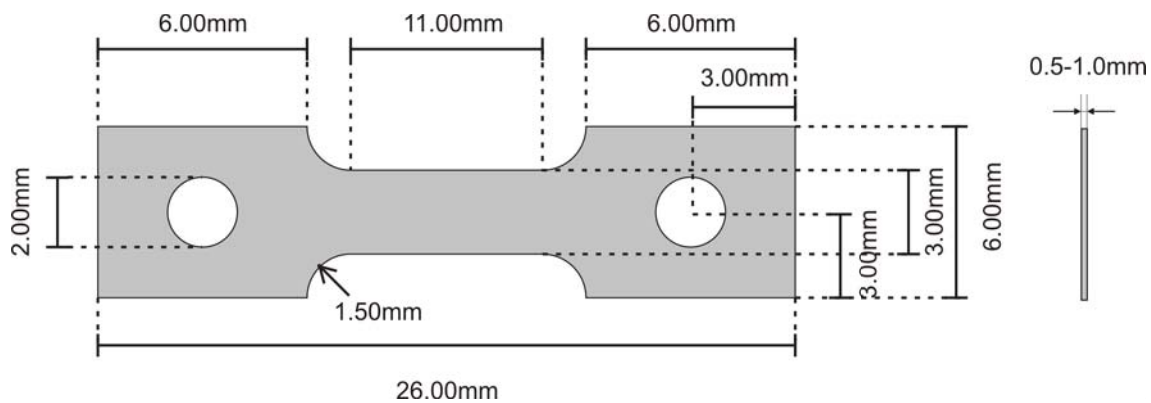
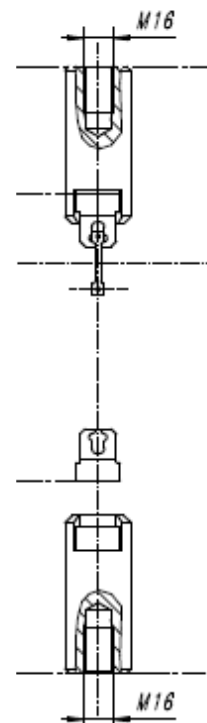
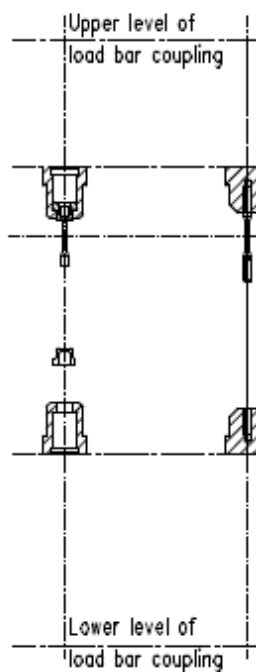


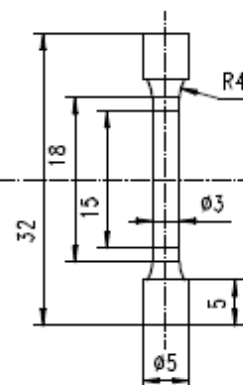
Figura A.2: Probetas de tracción planas grandes.

## Tensile

es there will be delivered  
for length adjustment

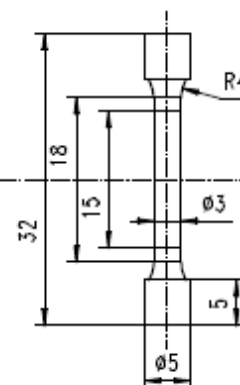


Tensile  
sample  
round  
M 5 : 1



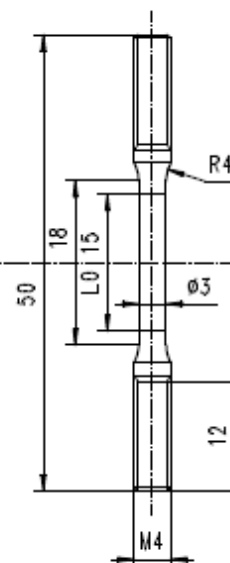
Remark:  
The samples w  
the HT-furnac  
after this, ins

Tensile  
sample  
round  
M 5 : 1

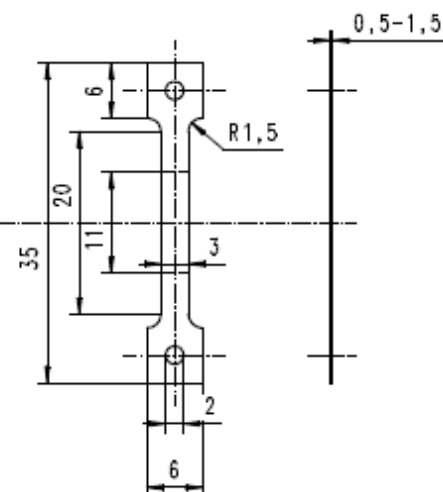


Remark:  
The samples will be insertet outside of the HT-furnace into its adapters and, after this, installed into the load bars.

Tensile  
sample  
threaded M 4  
M 5 :1



Tensile  
sample  
flat  
M 5 : 1



(Versandbereich)		Freiwohlpotenzial: ISO 2768 - fela -		Maßstab: 1:2,5		Gewicht :	
IZASA Spain				Werkstoff:			
			Datum	Name	(Benennung)		
			Bearb.	19.02.2009	fritz		
			Gepr.				
			Norm				
					Dimension Drawing Samples with HT-Grips		
			In Hausbusch 16 D-76224 Singen		(Zeichnungsnummer)		
					0674\FREI\9772ENG		
					Blatt 1		
Zust.	Änderung	Datum	Name	Signature	(Ers.f.)		(Ers.f.)

## Orientación de las probetas en el material forjado

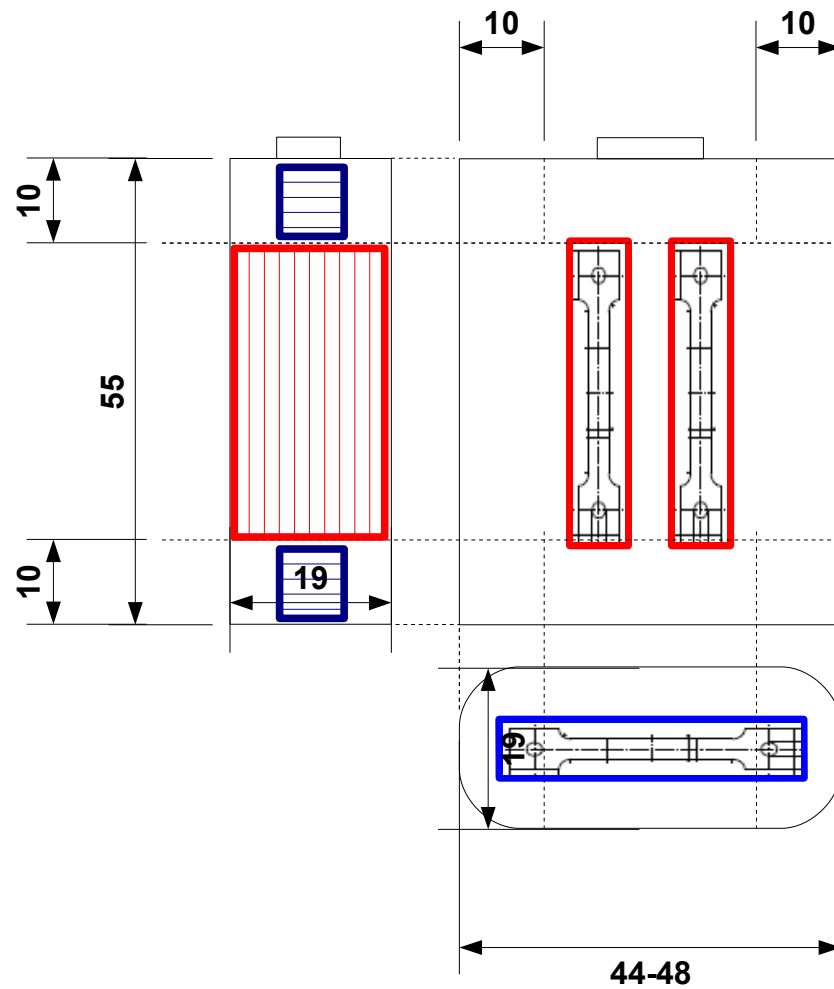


Figura A.4: Orientación de las probetas cortadas en el material forjado (dimensiones en mm).